

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES SEMI-
CONDUCTRICES D'InP POUR APPLICATION DANS UN DISPOSITIF
POLYMÈRE ÉLECTROLUMINESCENT

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
HAYET CHERFOUH

OCTOBRE 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

À mes deux adorables enfants,

À mon mari,

Et à mes parents.

« Le génie, c'est 1% d'inspiration et 99% de transpiration »

Thomas Edison

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur principal, Professeur Ricardo Izquierdo, qui m'a donné l'occasion de travailler sur un sujet faisant partie du domaine de la chimie et de l'électronique organique. Je vous remercie sincèrement de m'avoir fait profiter de vos connaissances et expériences dans ce domaine, et pour la confiance que vous m'avez témoignée tout au long de mon projet de maîtrise. Je vous remercie de m'avoir donné la possibilité de développer des connaissances dans ce domaine émergent, et ce, en toute liberté. Vous avez su faire ressortir mes forces et développer mes capacités. Merci sincèrement.

J'exprime ma profonde gratitude à mon co-directeur, Professeur Benoît Marsan, qui a suivi et dirigé mon travail, et qui m'a fait bénéficier de ses larges connaissances dans le domaine de la chimie-physique. Je vous remercie pour les nombreuses discussions et interprétations concernant le travail. Je vous remercie sincèrement d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour l'avancement du projet, et de m'avoir donné l'occasion de poser mes questions et exprimer mes idées, malgré la charge de votre planning de travail. Sincèrement, je vous suis reconnaissante.

Professeure Clara Santato de l'École Polytechnique de Montréal et Professeur Livain Breau de l'UQAM ont bien voulu accepter d'examiner ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux nombreuses personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail : Monsieur Amer Hammami, Professeur associé, pour son aide et ses précieux conseils pour la synthèse colloïdale, Dr Mihai Ciprian Cirtiu pour son aide et les nombreuses

discussions relatives aux résultats XPS et RMN, et Dr Mimoun Oukachmih pour son savoir faire dans le domaine de la mirco-fabrication de dispositifs électroactifs organiques. À vous tous merci.

J'adresse mes remerciements à Mesdames Suzie Poulin (XPS) et Patricia Moraille (AFM), ainsi qu'à Messieurs Raymond Mineau (MEB-EDX), Michel Préda (DRX) et Christophe Chabanier (XPS). Merci à vous pour votre aide et professionnalisme.

Je remercie également le Professeur Daniel Chapdelaine pour avoir répondu à certaines questions de chimie organique.

Mes remerciements s'adressent à mes collègues des deux laboratoires : (i) Laboratoire de nanofabrication de dispositifs électroactifs organiques : Marianne, Florent et Yumo, et (ii) Laboratoire d'électrocatalyse et de conversion de l'énergie : Alexandre, Sahar, Nathalie, Sana, Maude, Héloïse et Alina. Merci à vous tous pour votre aide, encouragement et esprit d'équipe.

Je remercie mes deux adorables enfants, Younes et Amira, pour avoir éclairé ma vie et m'avoir donné l'amour qui m'a permis de surmonter les obstacles de la vie. Grand merci à mon mari Riadh, qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon travail; sans lui je ne serais pas arrivée là où je suis. Je remercie également mes parents, pour leur grand sacrifice dans mon instruction et mon éducation ; vous êtes loin par la distance qui nous sépare, mais présents et proches dans mon cœur ; j'espère que vous êtes fiers de moi. Merci à mes chères sœurs et toute ma famille.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xvi
RÉSUMÉ.....	xviii
CHAPITRE I.....	1
THÉORIE ET DESCRIPTION DU TRAVAIL DE RECHERCHE	1
1.1 Introduction	1
1.2 Diodes polymères électroluminescentes (PLED).....	2
1.3 Structure d'une PLED	3
1.4 Polymères semi-conducteurs.....	4
1.4.1 Propriétés de conduction et schéma de bande	5
1.4.2 Propriétés optiques du polyfluorène	9
1.5 Phénomène d'électroluminescence	12
1.6 Diodes hybrides électroluminescentes organiques/inorganiques.....	15
1.7 Semi-conducteurs inorganiques de type III-V	15
1.7.1 Propriétés structurales.....	16
1.7.2 Propriétés électroniques.....	17
1.7.3 Propriétés de confinement quantique	19
1.8 Choix des nanocristaux de phosphure d'indium	21
1.9 Objectifs de ce travail.....	22
CHAPITRE II	24
MATÉRIEL ET MÉTHODES	24

2.1	Introduction	24
2.2	Synthèse colloïdale de l'InP	24
2.2.1	Synthèse du précurseur de l'InP	25
2.2.2	Synthèse de nanoparticules d'InP dans une matrice de sel EMI ⁺ I ⁻	27
2.3	Synthèse du sel EMI ⁺ I ⁻ seul	29
2.4	Synthèse colloïdale d'InP/TOPO/ EMI ⁺ I ⁻	31
2.5	Préparation des films minces PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻ et InP/EMI ⁺ I ⁻	33
2.6	Fabrication des diodes polymères électroluminescentes.....	34
2.6.1	Préparation de l'anode	35
2.6.1.1	Nettoyage chimique	36
2.6.1.2	Photolithographie	37
2.6.1.3	Gravure chimique.....	39
2.6.1.4	Traitement au plasma	39
2.6.2	Dépôt des couches des polymères	40
2.6.2.1	PEDOT:PSS	41
2.6.2.2	PFO	42
2.6.2.3	PFO: CdSe(ZnS) et PFO:InP(EMI ⁺ I ⁻).....	43
2.6.3	Dépôt de la cathode par évaporation sous vide	46
2.7	Caractérisation des composants et des dispositifs.....	49
2.7.1	Diffraction des rayons X (DRX)	49
2.7.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
2.7.3	Spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX).....	51
2.7.4	Microscopie à force atomique (AFM)	51
2.7.5	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN).....	52
2.7.6	Spectroscopie du photoélectron X (XPS)	52
2.7.7	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	53
2.7.8	Spectroscopie UV-visible	53
2.7.9	Spectroscopie de fluorescence (photoluminescence)	54
2.7.10	Mesures densité de courant-tension et luminance-tension	54

CHAPITRE III..... 55

CARATÉRISATION CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES NANOPARTICULES D'INP 55

3.1	Introduction	55
3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	56
3.2.1	Données cristallographiques théoriques de l'InP et du sel EMI ⁺ I ⁻	56
3.2.2	Échantillon InP/EMI ⁺ I ⁻	59
3.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage et analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie X.....	67
3.3.1	Film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	67
3.3.2	Film InP/EMI ⁺ I ⁻	77
3.4	Caractérisation par microscopie à force atomique	79
3.4.1	Film PVP	79
3.4.2	Film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	80
3.5	Caractérisation par spectroscopie du photoélectron X.....	83
3.5.1	Échantillon PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	83
3.6	Caractérisation par résonance magnétique nucléaire	92
3.6.1	RMN ¹ H.....	92
3.6.2	RMN ³¹ P	96
3.7	Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	98
3.8	Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence.....	101
3.9	Conclusion.....	102

CHAPITRE IV 104

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DES SYSTÈMES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES ET/OU SEMI-CONDUCTEURS INORGANIQUES 104

4.1	Introduction	104
-----	--------------------	-----

4.2	Caractérisations optiques des matériaux organiques et inorganiques	105
4.2.1	Poly(9,9-dioctylfluorényl-2,7-diyl)	105
4.2.2	Poly(9,9-dioctylfluorényl-2,7-diyl) avec CdSe(ZnS).....	108
4.3	Caractérisations électriques des diodes organiques et diodes organiques /inorganiques	111
4.3.1	Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al	112
4.3.2	Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al	118
4.3.3	Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI ⁺ T)/LiF/Al	125
4.4	Conclusion	127
CHAPITRE V.....		128
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		128
5.1	Perspectives.....	132
BIBLIOGRAPHIE.....		133

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Structure d'une diode polymère électroluminescente.	4
Figure 1.2	Structures chimiques de quelques polymères conjugués: (a) trans-poly(acétylène), (b) poly(para-phénylène), (c) poly(thiophène), (d) poly(pyrrole), (e) poly(para-phénylènevinylène), (f) dérivés de poly(fluorène).	5
Figure 1.3	Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du poly acétylène en fonction du nombre de monomères "n". Les acronymes sont définis dans le texte.	7
Figure 1.4	Courbe d'énergie potentielle typique d'une molécule organique dans son état fondamental (S_0) et son premier état excité (S_1). Les phénomènes correspondant aux flèches sont définis dans le texte.	10
Figure 1.5	(a) Représentation schématique de la structure du polyfluorène; (b) vue en perspective.	11
Figure 1.6	(a) Spectre d'absorption et (b) de photoluminescence du poly (9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO) en couche mince (photo en encart).	12
Figure 1.7	Mécanisme d'électroluminescence.	13
Figure 1.8	Structure multicouches d'une diode organique électroluminescente.	14
Figure 1.9	(a) Maille élémentaire et (b) projection plane de la structure zinc-blende.	17
Figure 1.10	Structure de bande électronique du phosphore d'indium au centre de la zone de Brillouin.	18
Figure 1.11	Nanocristaux de semi-conducteur de CdSe soumis à des rayons ultraviolets, dont la taille varie de 2 nm (bleu) à 8 nm (rouge).	20
Figure 1.12	Structure électronique d'un semi-conducteur macroscopique et des nanocristaux de taille décroissante.	21
Figure 2.1	Structure chimique de la tris(tri-méthylsilyle) phosphine.	25

Figure 2.2	Structure chimique du N-méthylimidazole (NMI).....	25
Figure 2.3	Changement de couleur se produisant lors de la réaction de formation du précurseur de l'InP : (a) avant le début de la réaction; (b) et (c) états progressifs de la réaction, et (d) fin de la réaction.....	26
Figure 2.4	Structure chimique de l'iodure d'éthylméthylimidazole (EMI^+T^-)..	27
Figure 2.5	Étapes successives de la réaction de formation du sel EMI^+T^- avec l'InP: (a) avant le début de la réaction (précurseur de l'InP); (b-d) après l'addition de l'iodure d'éthane (étapes progressives de la réaction), et (e) EMI^+T^- /InP (fin de la réaction).....	28
Figure 2.6	Courbes DSC du sel EMI^+T^- : cycle de chauffage et cycle de refroidissement.	31
Figure 2.7	Structure chimique de l'oxyde de trioctylphosphine.	32
Figure 2.8	Structure chimique du poly(4-vinylpyridine).....	33
Figure 2.9	Modèle de masque positif (4×3 mm) utilisé pour la structuration de l'ITO.....	37
Figure 2.10	Structuration de l'ITO par photolithographie. Photo de gauche : couche de résine sur l'ITO après l'exposition UV. Photo de droite : résine après développement.	38
Figure 2.11	Structure chimique du PEDOT-PSS.....	41
Figure 2.12	Structure chimique du polymère PFO.	42
Figure 2.13	a) Spectre d'absorption et (b) spectre d'émission des nanoparticules CdSe/ZnS possédant différentes tailles nanométriques (de la plus petite taille (spectre en bleu) à la plus grande taille (spectre orange)).	44
Figure 2.14	Plusieurs solutions de polymère et/ou de nanoparticules dans le toluène. A : CdSe/ZnS; B : PFO : 20 wt. % CdSe/ZnS; C : PFO (5 mg/ml); D : PFO (10 mg/ml) et E : PFO (20 mg/ml).....	45
Figure 2.15	Dispositif PLED.	46
Figure 2.16	Évaporateur avec ses différentes composantes.....	48

Figure 3.1	(a) Structure du sel EMI^+I^- , et (b) structure couche du sel EMI^+I^-	57
Figure 3.2	Spectres DRX à 25 °C de l'échantillon $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ et les positions des pics (hkl) principaux de l' InP standard.....	59
Figure 3.3	Spectres DRX à 25°C des échantillons $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ et EMI^+I^- synthétisé sans l' InP . Les positions des pics relatifs à l' EMI^+I^- standard et l' InP standard sont aussi indiquée	64
Figure 3.4	Microstructures par électrons secondaires du film PVP sur un substrat de silicium: (a) Grossissement = 40 000×, (b) Grossissement=18 000× et (c) Grossissement = 2 500×.....	68
Figure 3.5	(a) Microstructure par électrons secondaires, et (b) spectre EDX du film PVP.....	69
Figure 3.6	Microstructures par électrons secondaires du film $\text{PVP}/\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ sur un substrat de silicium : (a) Grossissement = 900×, (b) Grossissement= 2 500×, (c) Grossissement = 3 500×, et (d) Grossissement = 18 000×.....	70
Figure 3.7	Image MEB des particules piégées à la surface des gouttelettes (zoom sur la région en rectangle de la Figure 3.6a).	71
Figure 3.8	(a) et (c) Microstructures par électrons secondaires, et (b) et (d) spectres EDX des bâtonnets analysés.	72
Figure 3.9	Microstructures par électrons secondaires des particules piégées dans les gouttelettes : (a) Grossissement = 30 000× et (b) Grossissement =7 000×.....	73
Figure 3.10	(a) Microstructure par électrons secondaires, et (b) spectre EDX d'une gouttelette.....	74
Figure 3.11	Microstructures par électrons secondaires ((a) et (c)) et spectres EDX ((b) et (d)) d'une particule et de la matrice contenant la particule.....	75
Figure 3.12	Microstructures par électrons rétrodiffusés d'un film $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ obtenu par recristallisation sur un substrat de silicium : (a) Grossissement = 350×, (b) Grossissement = 2 000×, et (c) Grossissement = 9 000×.....	77
Figure 3.13	(a) Image AFM du film PVP sur Si; (b) analyse de section.....	80

Figure 3.14	(a) et (b) Images AFM avec deux contrastes différents du film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻ sur silicium, (b) analyse de section du film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻ sur siliciu.....	81
Figure 3.15	(a) Image AFM et (b) analyse de section du film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻ sur silicium.	82
Figure 3.16	Spectre XPS survol du film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	83
Figure 3.17	Spectres XPS déconvolués (a) du carbone (C 1s) et (b) de l'oxygène (O 1s) pour le film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	86
Figure 3.18	Spectre XPS déconvolué de l'azote (N 1s) pour le film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	87
Figure 3.19	Spectres XPS déconvolués (a) de l'indium et (b) du phosphore pour le film PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	89
Figure 3.20	(a) Spectre RMN ¹ H de l'InP/EMI ⁺ I ⁻ dissous dans le DMSO-d ₆	94
Figure 3.20	(b) Spectre RMN ¹ H tiré de la fiche SDBS No. 3569HSP-49-573 pour 1-methylimidazole dissous dans le solvant CDCl ₃	95
Figure 3.21	Spectre RMN ³¹ P de : (a) InP/EMI ⁺ I ⁻ , (b) précurseur de l'InP/TOPO et (c) InP/TOPO/EMI ⁺ I ⁻ dissous dans le DMSO-d ₆	97
Figure 3.22	Spectre d'absorption des nanoparticules d'InP. Encart: spectres d'absorption de la cuvette en quartz (vide), du solvant (éthanol), de l'EMI ⁺ I ⁻ /solvant, de l'InP/EMI ⁺ I ⁻ /solvant et de l'InP.....	99
Figure 3.23	Graphique de (hvα) ² en fonction de l'énergie des photons (hv) pour l'InP.....	100
Figure 3.24	Intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon d'InP/EMI ⁺ I ⁻	101
Figure 4.1	Spectres de photoluminescence du polymère PFO dans le toluène	106
Figure 4.2	Spectres de photoluminescence (PL) : du polymère PFO, de nanoparticules CdSe/ZnS et de systèmes composites PFO:x wt. % CdSe/ZnS (avec x = 0, 20 et 50 wt. %).	110

Figure 4.3	Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al : (a) schéma de la structure et (b) diagramme d'énergie.	113
Figure 4.4	Lumière bleue émise par la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al.....	113
Figure 4.5	Caractéristiques électriques (a) J-V et (b) L-V de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, avec concentration du PFO= 3, 5 et 10 mg/ml.	115
Figure 4.6	Caractéristiques électriques J-V et L-V de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, avec concentration de PFO 20 mg/ml.....	116
Figure 4.7	Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al : (a) schéma de la structure et (b) diagramme d'énergie.....	119
Figure 4.8	Caractéristiques électriques J-V et L-V de diodes hybrides ITO/PEDOT:PSS/PFO:x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al, avec x=0, 20 et 50 wt.%. 10 mg/ml PFO.....	120
Figure 4.9	Caractéristiques Efficacité-Tension des diodes ITO/PEDOT: PSS/PFO:x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al, avec x=0, 20 et 50 wt.%.....	121
Figure 4.10	Lumière bleue émise par la diode composite ITO/PEDOT :PSS/PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al.....	123
Figure 4.11	Spectre d'électroluminescence (EL) de la diode ITO/PEDOT/ PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al. L'encart représente le spectre de photoluminescence du PFO.....	124
Figure 4.12	(a) Densité de courant-Tension et (b) Luminance-tension de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO: InP(EMI ⁺ I)/LiF/Al.....	126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Gap des principaux polymères conjugués.	7
Tableau 1.2	Énergie de la bande interdite (E_g) et paramètre de maille cristalline (a_0) de quelques semi-conducteurs de type III-V, à 300 K	18
Tableau 3.1	Quelques données cristallographiques du phosphore d'indium (MM= 145,79)	56
Tableau 3.2	Données cristallographiques de l'iodure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium (MM=238,07)	58
Tableau 3.3	Paramètres DRX de l'InP/EMI ⁺ I ⁻ synthétisé et de l'InP standard, avec la source de cobalt (λ_{Co} =1,7890 Å).	61
Tableau 3.4	Autres paramètres DRX de l'InP/EMI ⁺ I ⁻	62
Tableau 3.5	Identification des pics enregistrés sur le diffractogramme d'InP/EMI ⁺ I ⁻ par rapport au composé EMI ⁺ I ⁻ de référence.....	66
Tableau 3.6	Résultats de l'analyse EDX d'une gouttelette.	76
Tableau 3.7	Résultats de l'analyse EDX d'une particule.....	76
Tableau 3.8	Résultats de l'analyse EDX de la matrice contenant la particule.	76
Tableau 3.9	Résultats de l'analyse EDX de la particule observée dans le film InP/EMI ⁺ I ⁻ de la Figure 3.14c.....	78
Tableau 3.10	Analyse quantitative du spectre survol de l'échantillon PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻	84
Tableau 3.11	Analyse quantitative haute résolution du spectre XPS de films PVP/InP/EMI ⁺ I ⁻ avec des temps d'immersion de 10 et 15 minutes.	91
Tableau 4.1	Longueurs d'absorption et d'émission du poly(9,9-dioctylfluorènyl-2,7-diyl) (PFO).	107
Tableau 4.2	Caractéristiques électriques des diodes PLED de structure : ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al	117

Tableau 4.3	Performances des diodes ITO/PEDOT:PSS/PFO:	
	CdSe(ZnS) /LiF/Al	122

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AE	Affinité électronique (énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO)
PI	Potentiel d'ionisation (énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
EIL	Couche d'injection d'électrons " <i>Electron Injecting Layer</i> "
EL	Couche d'émission " <i>Emitting Layer</i> "
EL	Électroluminescence
PL	Photoluminescence
ETL	Couche de transport des électrons " <i>Electron Transport Layer</i> "
HIL	Couche d'injection de trous " <i>Hole Injecting Layer</i> "
HTL	Couche de transport de trous " <i>Hole Transport Layer</i> "
HOMO	Plus hauts niveaux électroniques occupés " <i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i> "
LUMO	Plus bas niveaux électroniques non occupés " <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> "
OLED	Diode organique électroluminescente
PLED	Diode polymère électroluminescente
PFO	Poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate)
ITO	Oxyde d'indium-étain " <i>Indium Tin-Oxide</i> "
Qd	Boîtes quantiques " <i>Quantum dots</i> "

EMI ⁺ I ⁻	Iodure d'éthylméthylimidazole
TOPO	Oxyde trioctyle phosphine
DRX	Diffraction des rayons X " <i>X ray diffraction</i> "
MEB	Microscopie électronique à balayage " <i>Scanning electron microscopy</i> "
AFM	Microscopie à force atomique " <i>Atomic force microscopy</i> "
EDX	Spectroscopie à dispersion d'énergie X " <i>Spectroscopy energy dispersive X</i> "
XPS	Spectroscopie du photoélectron X " <i>Photoelectron spectroscopy, X</i> "
RMN	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire " <i>Spectroscopy, nuclear magnetic resonance</i> "
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage " <i>Differential scanning calorimetry</i> "
R.S.F	Facteur relatif de sensibilité

RÉSUMÉ

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules semi-conductrices d'InP a été étudiée. La synthèse permet d'obtenir des particules d'InP dans une matrice de sel EMI^+T^- . L'étude par diffraction des rayons X de l'échantillon InP/ EMI^+T^- n'a pas permis de bien distinguer les pics correspondant à l'InP de ceux du sel EMI^+T^- . La taille des cristallites évaluée à partir du pic principal est d'environ 88 nm. Ces cristallites pourraient correspondre aussi bien à l'InP qu'au sel EMI^+T^- . L'analyse par MEB a permis de visualiser des particules ayant des tailles de 0,5 μm à 2,5 μm . D'autre part, l'analyse par AFM révèle la coexistence de grains plus fins et plus larges, allant de quelques nanomètres (4 à 5 nm) jusqu'à des centaines de nanomètres. Ce résultat a été attribué au phénomène d'agglomération des particules lors de l'étape de séchage. L'analyse EDX sur ces particules indique la présence d'indium, d'oxygène et parfois de phosphore. Ce résultat suggère que la particule originaire InP a été oxydée, favorisant la formation des oxydes d'indium et de phosphore. Le rapport atomique In/P est de 1,6/1 (excès d'indium). Les oxydes de phosphore sont très volatils sous l'effet des températures élevées, ce qui entraînerait la perte de phosphore. Cependant, l'analyse de la composition chimique de surface par XPS révèle la présence de l'indium, qui pourrait provenir de l'InP ou de l'oxyde In_2O_3 et/ou de l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, le phosphore est dans sa forme oxydée (liaison P-O). Les analyses RMN ^1H et RMN ^{31}P ont permis d'examiner les protons et les phosphores détectés dans les échantillons précurseur-InP/TOPO, InP/TOPO/ EMI^+T^- et InP/ EMI^+T^- , analysés en solution. InP/ EMI^+T^- manifeste un seul pic en RMN ^{31}P , à 45.52 ppm. Ce signal a été attribué au phosphore dans sa forme InP, car c'est seul le composé de phosphore pouvant être formé à partir des produits de départ. À partir des résultats d'absorption, une valeur d'énergie de bande interdite de 3,82 eV a été calculée. Cette valeur est proche de celle rapportée pour l'oxyde In_2O_3 ($E_g = 3,75$ eV). Les mesures de photoluminescence ne démontrent pas l'existence de pics d'émission bien résolus. Le phénomène de «quenching» du sel enrobant l'InP pourrait contribuer à cet effet, en plus de l'effet d'oxydation de l'InP.

Aussi, dans ce travail, nous nous intéressons à la fabrication de dispositifs émetteurs dans le bleu contenant des polymères conjugués avec et sans l'ajout des nanoparticules inorganiques de type CdSe/ZnS ou InP. Une diode polymère émettant dans le bleu a été fabriquée à partir des composantes suivantes: une anode transparente verre-ITO, une cathode métallique en aluminium recouverte de LiF et deux couches de polymères, soit le PEDOT:PSS, une couche d'injection de trous, et le PFO, une couche émettrice de lumière (émission dans le bleu, $\lambda_{\text{max}} =$

444 nm). Le traitement de la surface d'ITO par plasma est important pour son rôle d'injecteur de trous. Les performances des diodes polymères dépendent essentiellement de la concentration de la couche PFO émettrice. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les diodes hybrides à base de polymère PFO et de nanoparticules CdSe/ZnS. Avec un taux d'incorporation de 20 wt.% CdSe(ZnS), l'efficacité lumineuse de la PLED hybride ITO/PEDOT:PSS/PFO(10 mg/ml): 20% wt. CdSe(ZnS)/LiF/Al est de 0,70 cd/A; cette valeur est deux fois supérieure à celle de la PLED à base de PFO seul (0,34 cd/A). La diode hybride de configuration ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI⁺I⁻)/LiF/Al ne présente pas de propriétés d'émission, ce qui a été lié au phénomène de "quenching" causé par l'enveloppe EMI⁺I⁻ qui entoure les nanoparticules d'InP et/ou à l'effet d'oxydation.

Mots-clés: Synthèse colloïdale, nanoparticules d'InP, PLED, diodes hybrides, polymères conjugués, semi-conducteurs inorganiques.

CHAPITRE I

THÉORIE ET DESCRIPTION DU TRAVAIL DE RECHERCHE

1.1 Introduction

C'est dans les années 1970 [1-3] que les propriétés de conduction électronique des polymères conjugués ont été mises en évidence par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa. Plus tard, en l'an 2000, le prix Nobel de Chimie leur a été attribué, comme consécration de leurs nombreuses études. Parallèlement à ces travaux, d'autres études ont révélé les propriétés de photoluminescence et/ou d'électroluminescence des polymères conjugués. Ces nouvelles propriétés ont suscité un grand intérêt pour leur application potentielle dans des dispositifs optoélectroniques.

La première diode électroluminescente organique (OLED) a été réalisée par Tang et Vanslyke en 1987 [4]. Cette diode avait une structure bicouche, où chaque couche est composée de petites molécules organiques évaporées sous vide l'une au-dessus de l'autre. Plus tard, une nouvelle étape décisive a été franchie dans ce domaine émergent: grâce à l'exploitation des propriétés de photo/électroluminescence des polymères conjugués, de nouvelles diodes organiques électroluminescentes à base de polymère conjugué (PLED) ont été réalisées [5].

Les OLED et PLED sont identiques au niveau du fonctionnement physique, mais diffèrent par leur procédé de fabrication. Alors que les composants en petites molécules sont fabriqués par évaporation sous vide, une technique classique permettant d'obtenir des films minces ordonnés, les polymères sont mis

en œuvre par des techniques moins coûteuses de type voie humide, telle que la tournette (*spin-coating*) ou le tirage (*dip-coating*).

Cependant, il y a un certain nombre de difficultés à résoudre pour une véritable application des polymères conjugués à des diodes électroluminescentes. L'injection des porteurs de charge et le rendement d'émission représentent deux de ces obstacles. De nombreuses recherches ont tenté d'améliorer ces deux paramètres par l'utilisation de nanoparticules inorganiques déposées en couche ultramince [6-7] ou incorporées dans la matrice de polymère [8]. Ces travaux ont permis de réaliser des diodes hétérostructures semi-conducteurs organiques/semi-conducteurs inorganiques.

Les nanocristaux semi-conducteurs sont en pleine émergence depuis quelques années [9], en raison de leurs propriétés de fluorescence qui sont ajustables par le contrôle de leur taille. Ces nanocristaux peuvent être utilisés comme diodes électroluminescentes, marqueurs biologiques ou photodétecteurs [10]. Cependant, leur coût de fabrication peut être élevé dû aux techniques physiques d'élaboration. Des solutions potentielles à ce problème consistent en des méthodes simples et douces de synthèses chimiques.

C'est dans ce contexte que se situe le sujet de ce mémoire : il s'agit de synthétiser des nanoparticules inorganiques par voie chimique, caractériser ces nanoparticules, fabriquer des diodes polymères électroluminescentes avec et sans l'incorporation des nanoparticules inorganiques, et enfin, étudier leurs performances pour une éventuelle application en optoélectronique [11-13].

1.2 Diodes polymères électroluminescentes (PLED)

La première diode organique électroluminescente à base de polymère conjugué comme matériau actif a été réalisée par Burroughes *et al.* en 1990 [5]. Cette nouvelle technologie PLED permet de réduire le coût de fabrication des

diodes organiques électroluminescentes, grâce à l'utilisation de procédés de dépôts humides. D'autres avantages que présentent les polymères résident dans leur stabilité thermique et leurs propriétés mécaniques intéressantes, comme la plasticité ou l'élasticité, ce qui rend possible la fabrication d'écrans souples de grande surface [14-15]. Cependant, comme pour toute technologie récente, les polymères présentent un certain nombre d'inconvénients: courte durée de vie, effet d'oxydation, rendement peu élevé et réduction des tensions et des courants de fonctionnement. Malgré ces obstacles, ces polymères sont en voie de devenir des matériaux clés de la prochaine révolution électronique à faible coût.

1.3 Structure d'une PLED

Une PLED est généralement constituée d'une couche de polymère photoluminescent, insérée entre deux électrodes de natures chimiques différentes. Ces électrodes permettent l'injection de charges dans le film polymère; les mécanismes de transport et de recombinaison de charges conduisent à l'émission de la lumière. La Figure 1.1 illustre la structure en sandwich d'une PLED. L'anode, constituée d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) qui est un matériau conducteur, est transparente afin de permettre la transmission de la lumière émise par la couche active et possède un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. La couche de polymère, d'une épaisseur d'environ 100 nm, a comme fonction le transport des charges électriques et l'émission de la lumière. La cathode est un métal, de faible travail de sortie, constitué d'aluminium, de calcium ou d'alliage de métaux. La cathode est généralement déposée par évaporation sous vide (voir la section 2.6.3).

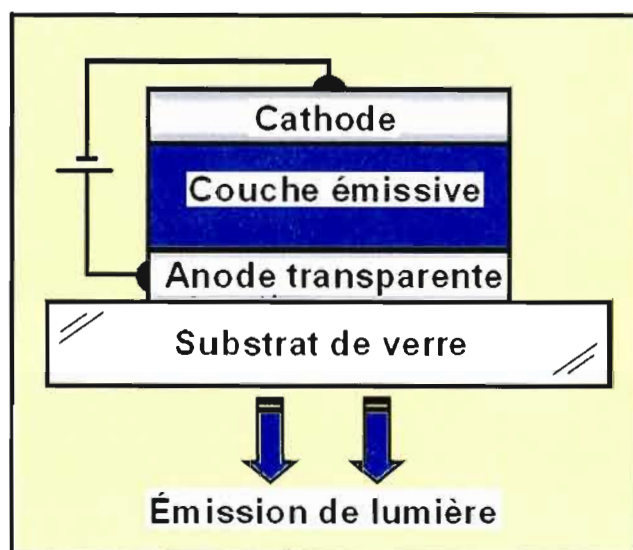


Figure 1.1 : Structure d'une diode polymère électroluminescente.

1.4 Polymères semi-conducteurs

Les polymères conjugués sont des polymères semi-conducteurs, caractérisés par une alternance régulière de simples (σ) et doubles liaisons (π). Les liaisons π sont délocalisées le long de la chaîne de polymère, permettant ainsi le transport de charges électriques. La présence d'un système- π , complètement délocalisé sur l'ensemble de la chaîne, constitue une caractéristique intéressante. En effet, elle confère aux polymères conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés (où il n'y a que de simples liaisons entre les atomes de carbone) qui sont des isolants; ces propriétés sont à l'origine de la conduction dans ce type de matériaux organiques. La Figure 1.2 illustre quelques exemples de polymères semi-conducteurs conjugués.

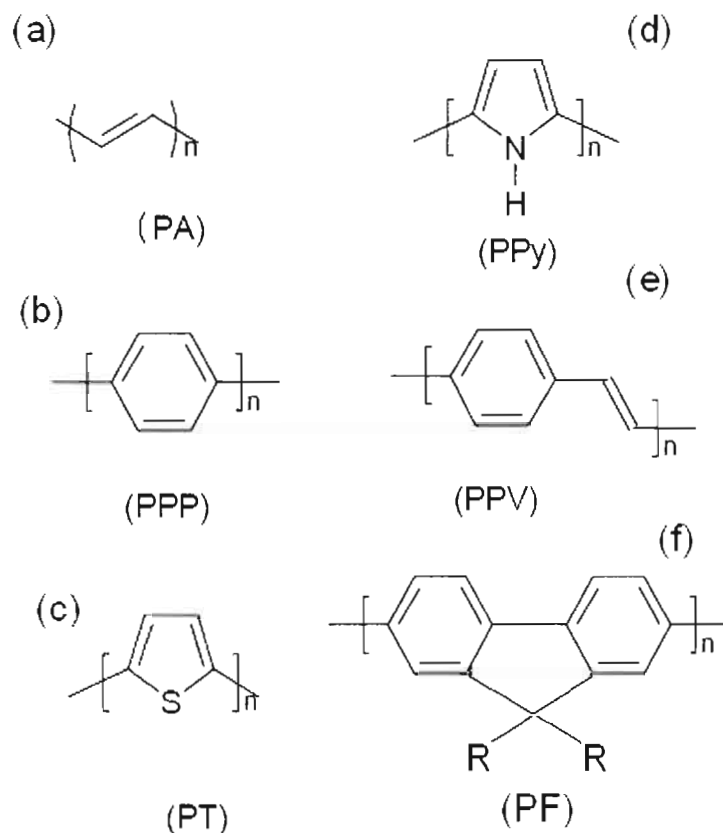


Figure 1.2 : Structures chimiques de quelques polymères conjugués: (a) trans-poly(acétylène), (b) poly(para-phénylène), (c) poly(thiophène), (d) poly(pyrrole), (e) poly(para-phénylènevinylène), (f) dérivés de poly(fluorène).

1.4.1 Propriétés de conduction et schéma de bande

Les semi-conducteurs organiques sont décrits par un modèle de bande analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. On utilise souvent les termes HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) pour décrire, respectivement, les plus hauts niveaux électroniques pleins (π -liants) et les plus bas niveaux électroniques vacants (π^* -antiliants). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap.

Les propriétés électroniques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. La Figure 1.3 illustre le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du polyacétylène en fonction du nombre répétitif du monomère "n". Dans le cas de l'éthylène, par exemple, la longueur de conjugaison est minimale alors que l'écart entre les niveaux π -liant et π^* -antiliant est important. Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, ou encore le nombre de monomères, l'écart entre les niveaux π - π^* diminue. Et lorsque n devient assez grand (limite de la chaîne conjuguée infinie), comme dans le cas du polyacétylène, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables; on passe alors à une structure à deux bandes: une bande de valence, BV (qui regroupe les états HOMO) et une bande de conduction, BC (qui regroupe les états LUMO). Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (E_g), où il n'y a pas de niveaux permis. La largeur de cette bande interdite (E_g) peut être calculée à partir de la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE) du composé (énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO).

La plupart des semi-conducteurs organiques présentent un gap relativement faible, de quelques eV, ce qui correspond à des excitations électroniques de faibles énergies. Le Tableau 1.1 donne la valeur énergétique du gap des principaux polymères conjugués.

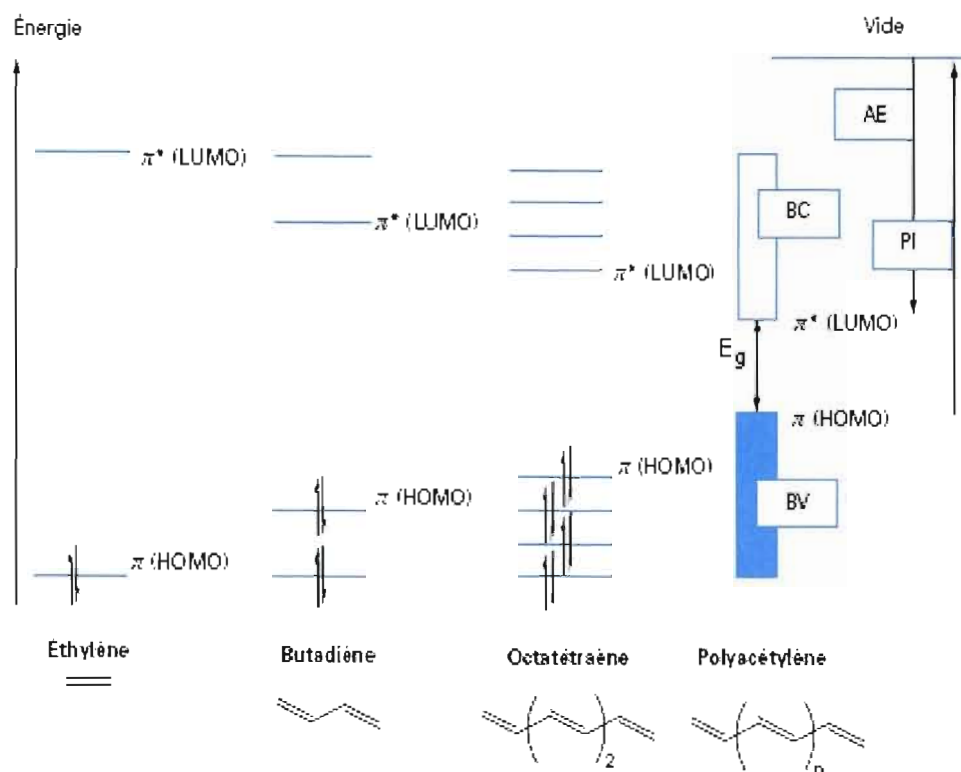


Figure 1.3 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du polyacétylène en fonction du nombre de monomères "n". Les acronymes sont définis dans le texte [16].

Tableau 1.1 : Gap des principaux polymères conjugués [16]

Polymère conjugué*	Gap (eV)	Polymère conjugué*	Gap (eV)
Trans-PA	1,4 - 1,5	PPV	2,5 - 2,7
PT	2,0 - 2,1	PPy	3,2
PPP	2,7	PF	2,4-3

* : la nomenclature de ces polymères conjugués est donnée à la Figure 1.2

La génération d'espèces chargées dans les systèmes π -conjugués se fait habituellement par l'un des processus suivants:

- Injection de charges via un champ électrique à l'interface métal/semi-conducteur organique qui se fait lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère semi-conducteur pour permettre le passage des électrons (des trous dans le cas de la bande de valence). Ce cas de figure est utilisé dans ce travail.
- Photogénération de charges au sein du polymère semi-conducteur suite à l'absorption de photons, dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap du semi-conducteur organique.
- Dopage chimique par réaction d'oxydation (dopage de type p) ou réaction de réduction (dopage de type n).

Dans une chaîne de polymère conjugué, l'introduction des charges libres modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons. On parle alors de déformation locale de la chaîne conjuguée et les défauts créés conduisent soit à une structure d'énergie différente par rapport à l'état fondamental (on parle alors d'un système non-dégénéré), soit à une structure de même énergie que l'état fondamental (on parle alors d'un système dégénéré).

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les électrons de la bande de conduction bougent librement à travers des états délocalisés. Ce modèle n'est pas applicable aux semi-conducteurs organiques pour lesquels les porteurs de charges constituées par des quasi-particules (tel que le polaron appelé aussi ion radical) sont des défauts localisés à l'intérieure de la bande interdite. Ces défauts entraînent une déformation du réseau alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits dans un modèle de bandes rigides.

Le transport de charges dans les polymères conjugués se fait de deux manières: (i) le long de la chaîne principale à cause de la délocalisation des

orbitales π : on parle alors d'une conduction intra-chaîne, ou (ii) par sauts entre les différentes chaînes de polymères : on parle dans ce cas de conduction inter-chaîne. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales π de deux chaînes voisines.

En général, dans les semi-conducteurs, le transport des charges est décrit par leur mobilité qui est définie comme étant la vitesse moyenne d'une charge par unité de champ électrique. Dans les matériaux monocristallins, les valeurs de mobilité sont élevées (de l'ordre de 10^2 à 10^4 $\text{cm}^2/\text{V.s}$), alors que dans les polymères conjugués, les valeurs sont beaucoup plus faibles, inférieures à 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Le transport de charges dans ces matériaux organiques est donc relativement lent, ce qui constitue l'un des inconvénients des polymères conjugués pour une application comme PLED.

1.4.2 Propriétés optiques du polyfluorène

Généralement, dans les composés organiques, les divers phénomènes d'absorption, de photoluminescence et d'électroluminescence font intervenir les mêmes niveaux d'énergie de l'état fondamental (S_0) et du premier état excité (S_1) de la molécule. La Figure 1.4 montre une courbe d'énergie potentielle typique d'une molécule organique avec ses niveaux énergétiques. Par absorption de photons d'énergie $h\nu$, la molécule passe d'un niveau fondamental à un niveau excité d'énergie supérieure (flèche 1), ce qui donne lieu à un spectre d'absorption situé dans la région UV-visible. Puis, la molécule subit une transition non-radiative (flèche 2) qui fait descendre l'électron jusqu'au niveau 0 de l'état excité. Ensuite, la molécule se désactive, soit de façon non-radiative (flèche 3), soit de manière radiative en émettant un photon d'énergie $h\nu'$ ($h\nu' < h\nu$) correspondant à la différence d'énergie entre les deux états mis en jeu (flèche 4).

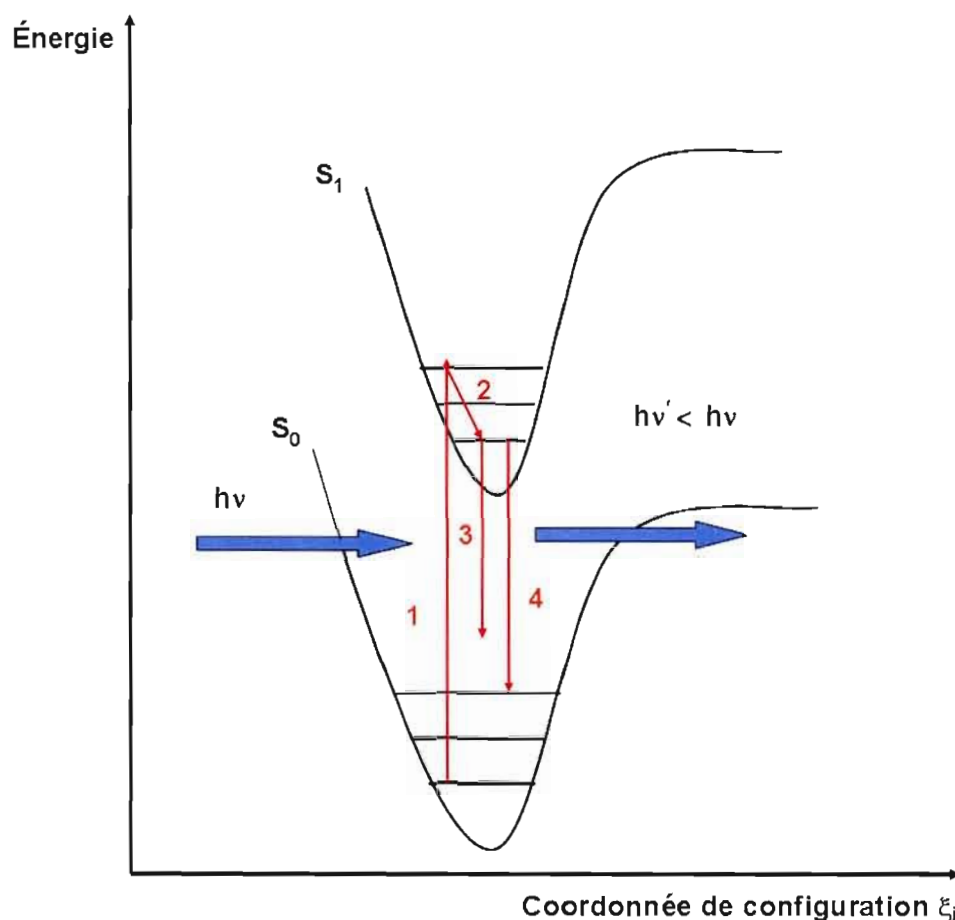


Figure 1.4 : Courbe d'énergie potentielle typique d'une molécule organique dans son état fondamental (S_0) et son premier état excité (S_1) [17]. Les phénomènes correspondant aux flèches sont définis dans le texte.

Dans ce travail, l'intérêt sera porté aux dérivés de poly(dialkylefluorène) PF qui sont des composés prometteurs pour les dispositifs polymères électroluminescents émettant dans le bleu [18-19]. Cela est dû à leur stabilité chimique, leurs propriétés structurales et leurs excellentes propriétés de luminance.

Le monomère du poly(dialkylefluorène) est constitué de deux noyaux phényles, plans et rigides, reliés par un atome de carbone en position 9, comme le montre la Figure 1.5a. Sur cet atome C_9 , deux chaînes alkyles sont greffées dont

les longueurs dépendent du nombre "x" de groupement $-\text{CH}_2-$ ($\text{R}=(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$). Ces deux substituants alkyles se répartissent de part et d'autre du plan constitué par les deux noyaux phényles, comme indiqué sur la Figure 1.5b. Dans cette étude, le polyfluorène utilisé possède des groupements octyles ($x=7$ et $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$).

La Figure 1.6 présente les spectres d'absorption et de photoluminescence du poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO) en couche mince. Le spectre d'absorption du PFO présente une bande dont le début d'absorption apparaît à 440 nm et le maximum d'absorption est situé à 384 nm (voir Fig. 1.6a). Pour ce qui est du spectre de photoluminescence (PL), ce dernier présente des caractéristiques semblables au spectre de vibration [20-21]; l'homopolymère de fluorène émet dans le bleu avec deux maxima d'émission situé autour de 440 à 465 nm. L'allure de ce spectre PL change si l'échantillon est laissé trop longtemps à l'air libre, ou encore s'il subit un traitement thermique à température élevée (200 °C). Ce changement se traduit par l'apparition d'une troisième bande d'émission à plus grande longueur d'onde (autour de 500 à 550 nm) [22-23] (voir Fig. 1.6b).

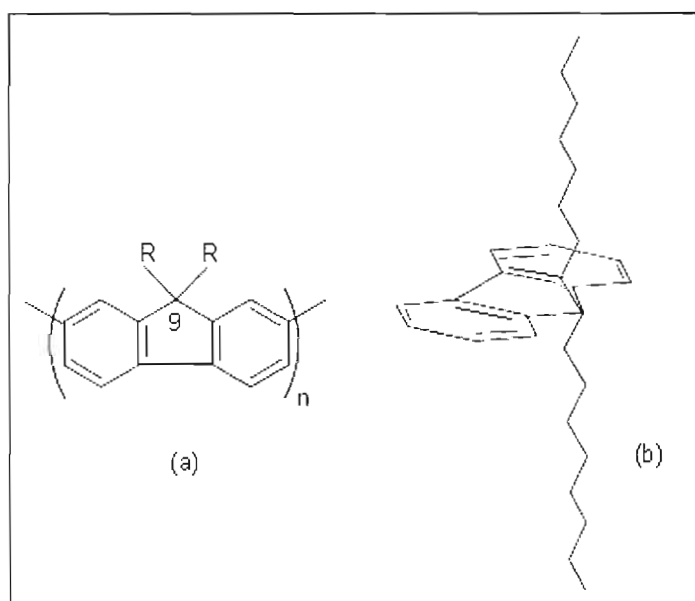


Figure 1.5 : (a) Représentation schématique de la structure du polyfluorène; (b) vue en perspective.

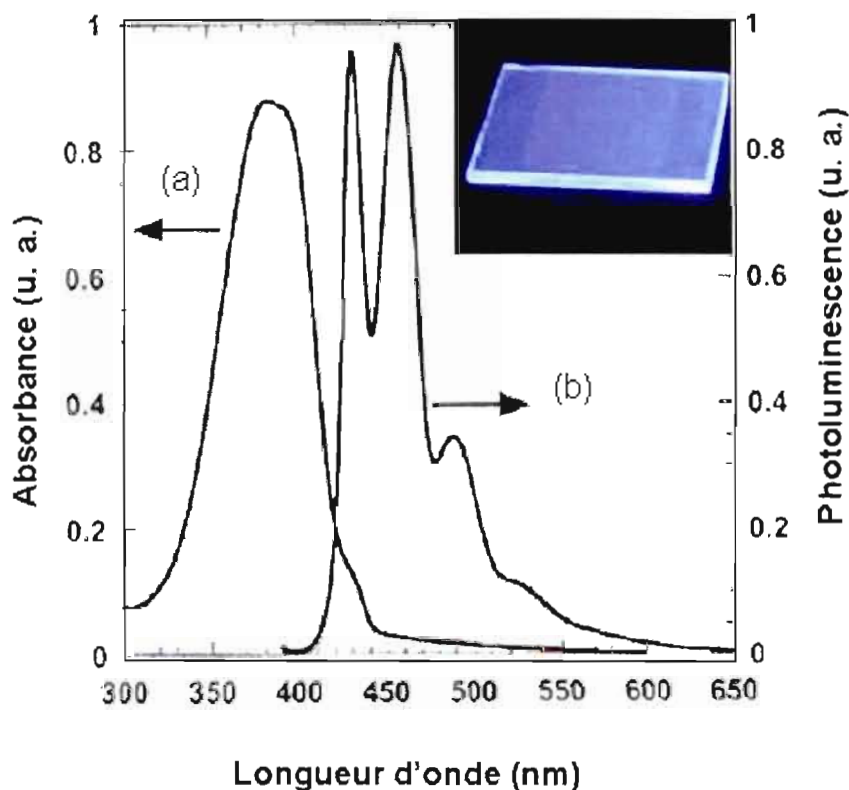


Figure 1.6 : (a) Spectre d'absorption et (b) de photoluminescence du poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO) en couche mince (photo en encart) [24].

1.5 Phénomène d'électroluminescence

Le principe de fonctionnement d'une PLED (ou OLED) est basé sur le phénomène d'électroluminescence qui consiste à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. Quand une différence de potentiel est appliquée à une cellule PLED, les électrons sont injectés à partir de la cathode sur le niveau LUMO du polymère et les trous depuis l'anode sur le niveau HOMO du polymère. Ces charges électriques doivent franchir une certaine barrière énergétique à l'interface électrode/polymère. De manière générale, cette barrière dépend de la position relative des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique et des travaux d'extraction des électrodes correspondantes (l'énergie

entre le niveau de Fermi et le niveau du vide). Les charges injectées sont transportées à travers le film polymère sous forme d'espèces chargées. La recombinaison de ces porteurs crée un état excité neutre appelé exciton, susceptible de se désactiver. Un quart des excitons formés sont dans un état singulet (les spins sont anti-parallèles), les trois-quarts restants étant dans un état triplet (les spins sont parallèles). Seuls les excitons singulets se désactivent de manière radiative en émettant des photons d'énergie inférieure ou égale à l'énergie incidente ($h\nu' \leq h\nu$), et donc génèrent de la lumière observable au travers de l'anode transparente. La Figure 1.7 présente les différentes étapes du processus d'électroluminescence d'une diode organique électroluminescente (PLED ou OLED).

Les investigations réalisées sur les performances des diodes organiques électroluminescentes sont nombreuses, et portent principalement sur l'amélioration du transport et d'injection des charges aux niveaux des électrodes. Les structures multicouches semblent être les mieux adaptées.

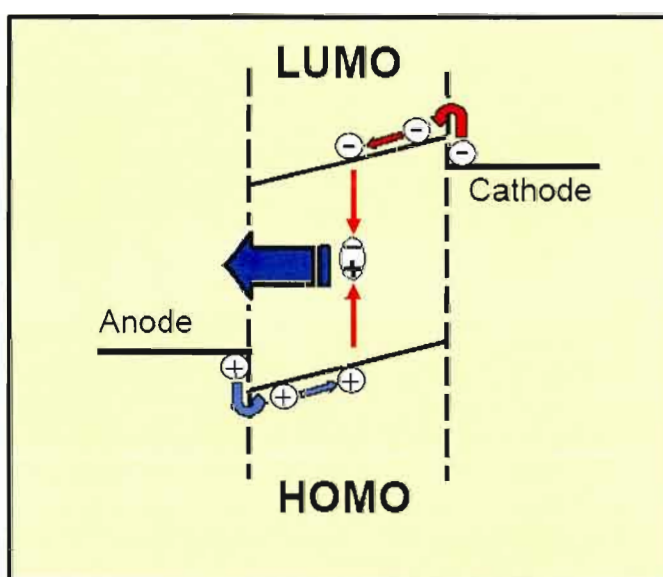


Figure 1.7 : Mécanisme d'électroluminescence.

D'une façon générale, les PLED multicouches sont limités à deux couches, voire même trois couches, en raison du fait qu'il est difficile de trouver trois polymères ayant des solvants différents, c'est-à-dire un solvant qui solubilise un polymère mais ne solubilise pas l'autre. Dans le cas des OLED, cependant, on peut réaliser des systèmes multicouches au-delà de deux couches, où chaque couche a une fonction bien déterminée:

- Couche d'injection de trous HIL (Hole Injecting Layer)
- Couche de transport de trous HTL (Hole Transport Layer)
- Couche d'émission EL (Emitting Layer)
- Couche de transport d'électrons ETL (Electron Transport Layer)
- Couche d'injection d'électrons EIL (Electron Injecting Layer).

La Figure 1.8 illustre un exemple d'une OLED multicouche avec la superposition des couches HIL, EL et ETL. Selon le type de l'émetteur organique, l'émission de lumière est obtenue dans le bleu, le vert ou le rouge.

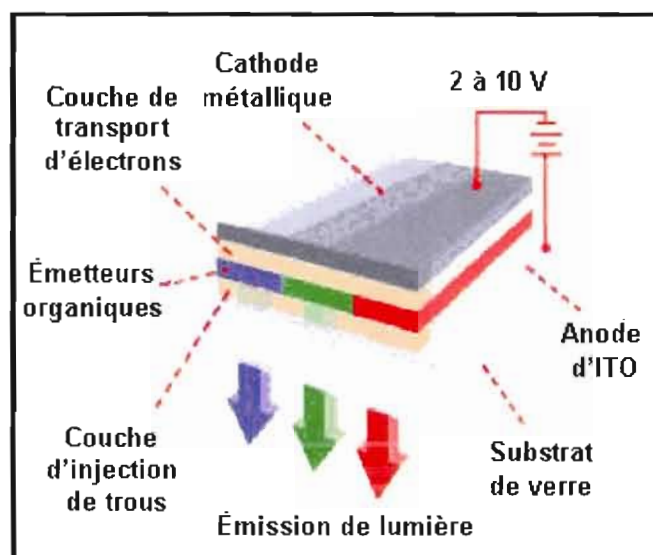


Figure 1.8 : Structure multicouches d'une diode organique électroluminescente [25].

1.6 Diodes hybrides électroluminescentes organiques/inorganiques

Afin d'améliorer les performances des diodes polymères électroluminescentes, une nouvelle approche a été adoptée; cette approche consiste en l'utilisation des dispositifs hybrides contenant des polymères conjugués et des nanoparticules inorganiques. Ces nanoparticules sont incorporées dans la matrice de polymères ou dans certaines hétérostructures déposées en couche ultramince.

Les dispositifs hybrides électroluminescents à base de polymères conjugués et de nanoparticules de type CdSe(ZnS) ont déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche [26-31]. Ces systèmes composites combinent à la fois les propriétés optiques des polymères semi-conducteurs à celles des nanoparticules inorganiques. Dans de tels systèmes hybrides, l'émission est obtenue à partir des polymères conjugués ou des nanoparticules inorganiques.

1.7 Semi-conducteurs inorganiques de type III-V

Depuis les années 1980 [9], des progrès technologiques ont été réalisés sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ces nanomatériaux, appelés souvent "quantum dots" (Qds) ou encore boîtes quantiques, ont des propriétés intéressantes. En effet, la particularité de ces nano-objets vient de leur faible taille qui est d'une dizaine de nanomètres. Dans cette section, nous allons exposer les propriétés physiques des semi-conducteurs de type III-V à l'échelle macroscopique et nanométrique.

Les semi-conducteurs inorganiques de type III-V sont des produits binaires composés d'un élément de la colonne IIIA et d'un élément de la colonne VA de la classification périodique du Tableau de Mendeleïev. Il existe plusieurs exemples de ces matériaux binaires, tels que l'arséniure de gallium (GaAs), les phosphures de gallium (GaP) ou d'indium (InP), et les nitrures de gallium (GaN) et d'indium

(InN). Ces matériaux semi-conducteurs présentent des applications comme détecteurs photoélectriques optiques, des lasers et des modulateurs.

1.7.1 Propriétés structurales

La plupart des matériaux semi-conducteurs de type III-V cristallisent selon la structure cubique zinc-blende. La maille élémentaire est composée de deux types d'atomes différents III et V, qui s'organisent entre eux pour former deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube ($a/4$). Le phosphore d'indium est un exemple de composé binaire de type III-V. Il cristallise dans la structure cubique zinc-blende. La Figure 1.9a représente la maille élémentaire (d'arrête a) de la structure zinc-blende, avec les différentes positions des atomes d'indium et de phosphore : les atomes d'indium occupent les différentes positions cfc (cubique à face centrée) de la maille cubique, alors que les atomes de phosphore occupent les quatre sites tétraédriques. Aussi sont représentées sur la Figure 1.9a quelques positions cristallographiques relatives aux atomes d'indium ($[100]$, $[010]$, $[001]$, $[110]$, $[1\bar{1}0]$ et $[111]$). La Figure 1.9b montre la projection de cette structure sur un plan formé par une des faces du cube (les positions cfc sont en blanc et les positions tétraédriques sont en noir).

Les liaisons entre les atomes III et V sont fortement covalentes; cependant, il existe un faible caractère ionique dans ces liaisons. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore, et chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium. Il y a donc un échange d'électrons de sorte que chaque atome a quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons III-V.

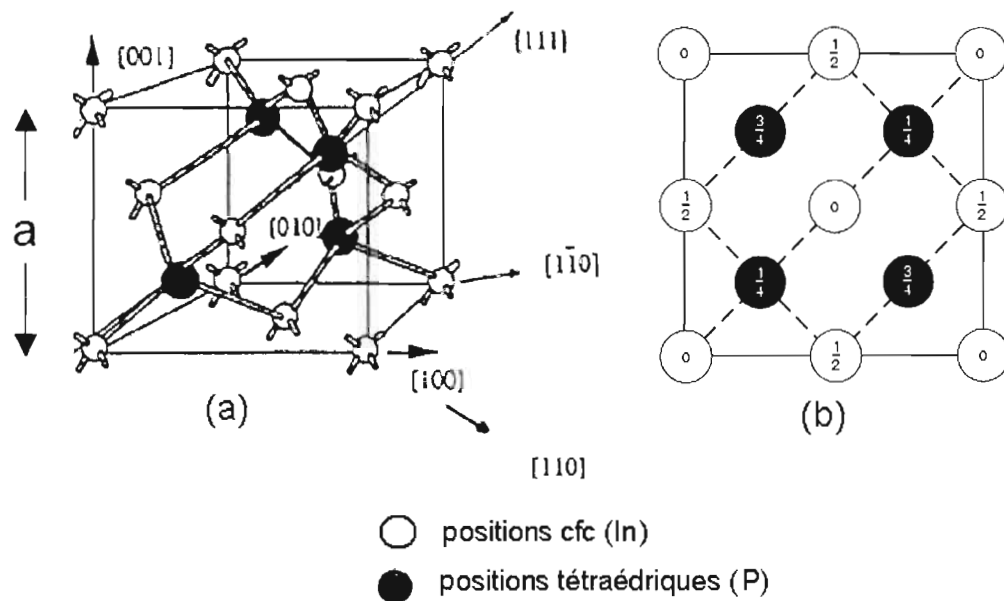


Figure 1.9 : (a) Maille élémentaire et (b) projection plane de la structure zincblende [32].

1.7.2 Propriétés électroniques

La plupart des semi-conducteurs de type III-V possèdent un schéma de bande avec une transition directe; on parle alors d'un gap direct. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même vecteur d'onde k de la zone de Brillouin. Ce gap sépare ainsi les derniers états occupés de la bande de valence et les premiers états libres de la bande de conduction. La Figure 1.10 illustre le diagramme de bande du semi-conducteur InP. Généralement, les matériaux à gap direct sont mieux adaptés pour les applications optoélectroniques.

Le Tableau 1.2 donne l'énergie de la bande interdite et le paramètre de la maille cristalline (a_0) des principaux semi-conducteurs de type III-V, à 300 K.

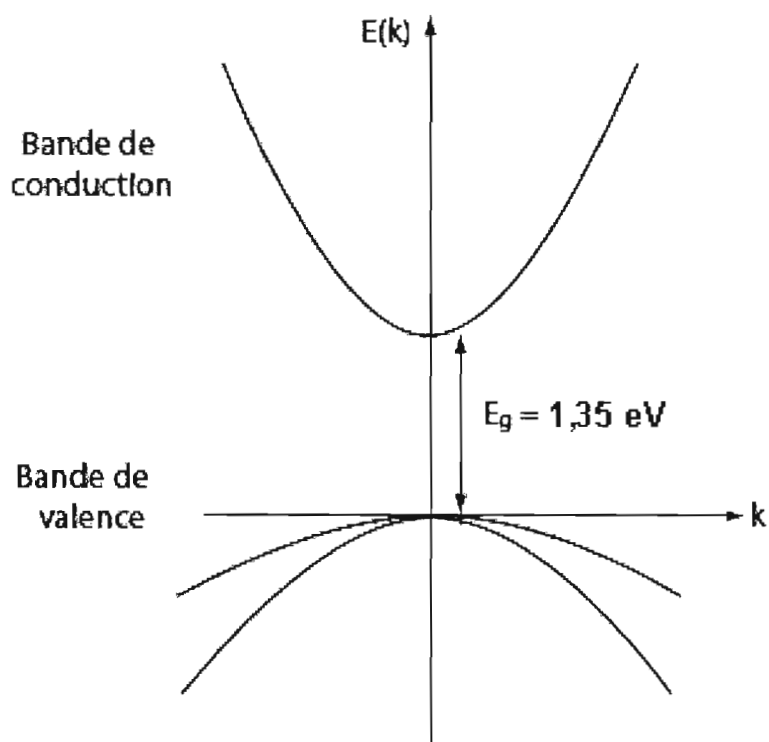


Figure 1.10 Structure de bande électronique du phosphure d'indium au centre de la zone de Brillouin (énergie en fonction du vecteur d'onde).

Tableau 1.2 : Énergie de la bande interdite (E_g) et paramètre de maille cristalline (a_0) de quelques semi-conducteurs de type III-V, à 300 K [33]

	GaAs	InSb	InP	GaP	InAs
E_g (eV)	1,42 (d)	0,18 (d)	1,35 (d)	2,26 (i)	0,36 (d)
a_0 (Å)	5,65	6,48	5,87	5,45	6,06

d = transition directe, i = transition indirecte.

À l'exception de GaP, qui est un semi-conducteur à gap indirect, tous les semi-conducteurs présentés dans ce Tableau sont à transition directe. Le semi-conducteur InSb présente le paramètre de maille le plus élevé tout en possédant l'énergie de bande interdite la plus faible. Ce matériau permet un meilleur confinement des porteurs de charges.

1.7.3 Propriétés de confinement quantique

Les nanocristaux semi-conducteurs, souvent appelés "quantum dots" (Qds) ou encore boîtes quantiques, sont des matériaux ayant des propriétés intermédiaires entre celles des atomes isolés et des semi-conducteurs macroscopiques. En raison de leurs faibles dimensions (1 à 10 nm), ces nanocristaux semi-conducteurs présentent des propriétés de fluorescence et des effets de confinement quantique liés à leur taille.

Sous excitation lumineuse dans l'ultraviolet, ces nanomatériaux émettent des photons dans le spectre visible, dont la longueur d'onde varie en fonction de leur taille. Par conséquent, il serait possible d'obtenir toute la palette de couleur du spectre visible, en variant seulement ce paramètre. Dotés de ces propriétés remarquables, les nanocristaux de semi-conducteurs offrent de larges applications dans les domaines optoélectronique et biologique; ils sont souvent utilisés comme diodes électroluminescentes, photodétecteurs ou marqueurs biologiques. La Figure 1.11 montre des nanoparticules de sélénure de cadmium (de type II-VI) de tailles différentes sous excitation UV. Ces "quantums dots" émettent de la lumière avec une longueur d'onde qui va du rouge au bleu lorsque la taille du nanocristal diminue.

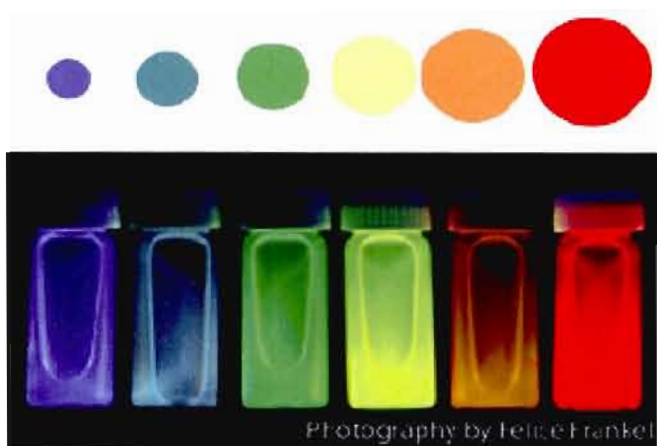


Figure 1.11 : Nanocristaux de semi-conducteur de CdSe soumis à des rayons ultraviolets, dont la taille varie de 2 nm (bleu) à 8 nm (rouge) [34].

La Figure 1.12 présente la structure électronique d'un semi-conducteur massif (macroscopique) et de nanocristaux semi-conducteurs de tailles différentes. Ces nanomatériaux présentent des niveaux d'énergie discrets. Plus la taille du nanocristal diminue, plus la différence d'énergie «gap» entre le dernier niveau occupé (HOMO) et le premier niveau vide (LUMO) augmente. Dans le cas d'un semi-conducteur massif, ces niveaux d'énergie se recouvrent en bandes d'énergie, pour ainsi former une bande de valence (pleine) et une bande de conduction (vide). Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite d'énergie E_g .

Lorsqu'un "quantum dot" est excité par des photons ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie du gap (E_g), une paire électron-trou est alors créée. Cette nanoparticule peut alors émettre un photon de fluorescence dont la longueur d'onde dépend de l'énergie de recombinaison entre les niveaux fondamentaux de l'électron et du trou.

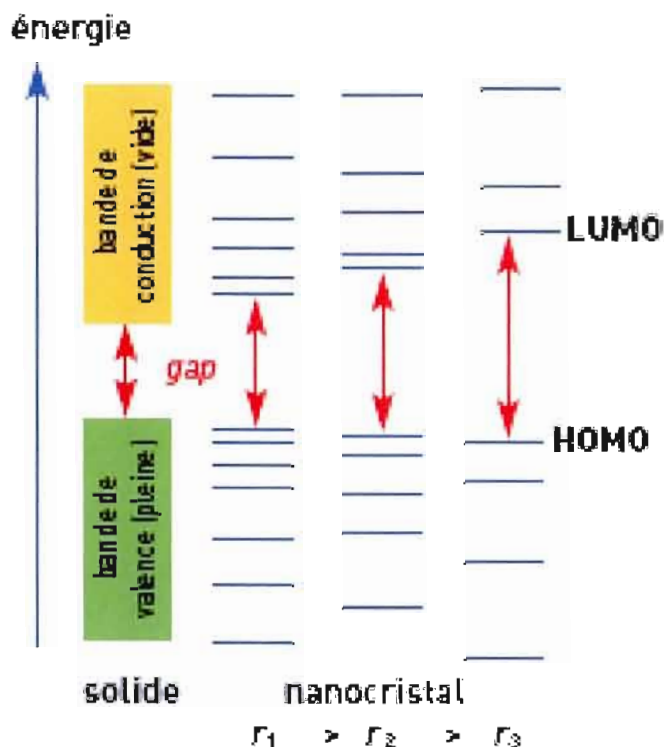


Figure 1.12 : Structure électronique d'un semi-conducteur macroscopique et des nanocristaux de taille décroissante [10].

1.8 Choix des nanocristaux de phosphore d'indium

La plupart des nanoparticules inorganiques (CdSe, CdS, InP, etc) n'ont pas d'affinité avec les solvants organiques : elles ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer sous l'effet des interactions de van der Waals. Plusieurs moyens existent dans la littérature pour empêcher l'agrégation des nanoparticules inorganiques dans leur solvant, tel que la protection par des polymères ou des agents tensioactifs.

Dans ce travail, l'intérêt principal est porté au semi-conducteur InP en raison des propriétés suivantes: (i) l'InP est un semi-conducteur possédant une bande interdite directe, ce qui favorise la recombinaison des porteurs de charges; (ii) ses effets de confinement quantique sont plus importants que ceux des semi-

conducteurs de la série II-VI (CdS, CdSe), et (iii) sa toxicité est moindre que celle du CdS ou du CdSe. Les méthodes de synthèse colloïdale de l'InP décrites dans la littérature utilisent des agents organiques comme la TOPO (trioctylphosphine oxyde) ou la TOP (trioctylphosphine) pour capter ces nanoparticules et ainsi contrôler leur agglomération. Cependant, ces nanoparticules ont toujours tendance à se regrouper sous l'effet des recuits réalisés à des températures élevées, ce qui est souvent à l'origine de phénomènes de précipitation irréversibles. De plus, les temps de réaction de ces synthèses colloïdales sont assez grands [35-39].

Afin de surmonter tous ces obstacles, il est proposé dans ce travail une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de l'InP [40]. Cette méthode est simple et rapide, se fait à température ambiante et ne nécessite pas un recuit à haute température. L'apport énergétique sera plutôt fourni par la réaction de formation du sel EMI^+I^- , qui sert de matrice solide aux nanoparticules d'InP, pour les empêcher de s'agglomérer. Ce sel, dont la structure chimique sera présentée à la section 2.2.2, a été choisi en raison de ses propriétés intéressantes, telles que sa très faible pression de vapeur et sa stabilité thermique.

1.9 Objectifs de ce travail

Les principaux objectifs de ce travail de recherche sont : (i) la mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules d'InP, (ii) l'étude des propriétés chimiques, structurales et optiques de ces nanomatériaux, (iii) la fabrication de dispositifs émetteurs dans le bleu contenant des polymères conjugués avec ou sans des nanoparticules inorganiques, et (iv) la caractérisation optique et électrique de ces systèmes.

Dans un premier temps, les nanoparticules d'InP ont été synthétisées dans une matrice de sel EMI^+I^- en utilisant une nouvelle voie colloïdale. Cette matrice de sel permet d'empêcher l'agglomération des nanoparticules, et de les protéger contre les effets d'humidité et d'oxydation.

En deuxième lieu, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique ont été employés afin de déterminer la structure cristalline, la taille et la forme des nanoparticules d'InP et des agrégats de sel. La spectroscopie à dispersion d'énergie X et la spectroscopie du photoélectron X ont été utilisées pour identifier les espèces présentes en surface et pour établir les rapports atomiques In/P. Par ailleurs, la RMN ^1H a été employée pour identifier les produits formés et pour s'assurer que la réaction de synthèse n'a pas laissé de trace des produits de départ. La RMN ^{31}P a été utilisée pour examiner la présence du phosphore lié à l'indium. D'autre part, les propriétés d'absorption et de photo-émission de ces nanomatériaux ont été étudiées grâce à la spectroscopie UV-visible et à la photoluminescence.

En troisième lieu, des dispositifs électroluminescents contenant des polymères conjugués avec ou sans l'incorporation des nanoparticules inorganiques de type CdSe(ZnS) ou InP ont été fabriqués. Le système hybride de configuration ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al comporte des différences notables par rapport ce qui a été rapporté dans la littérature; de plus, il a servi dans ce travail de référence au dispositif original représenté par le système hybride ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI $^+\text{T}^-$)/LiF/Al.

L'étape finale du projet a consisté à faire des mesures optiques et électrique (densité de courant-tension et luminance-tension) de dispositifs polymères électroluminescents avec ou sans les nanoparticules inorganiques CdSe(ZnS) et InP, afin d'évaluer leur rôle sur les performances des dispositifs.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, les méthodes de synthèse chimiques employées dans ce travail seront d'abord décrites, à savoir la synthèse colloïdale de l'InP et de l'InP/TOPO dans une matrice de sel EMI^+T^- , ainsi que celle du sel EMI^+T^- seul. Ensuite, le processus détaillé de micro-fabrication d'un dispositif polymère électroluminescent sera présenté. Enfin, les diverses techniques et méthodes d'analyses employées pour caractériser les particules colloïdales et les dispositifs organique/inorganique seront exposés.

2.2 Synthèse colloïdale de l'InP

La synthèse de particules colloïdales d'InP a été réalisée dans des conditions douces à partir de trichlorure d'indium et de la tris(tri-méthylsilyle) phosphine. Afin d'éviter toute réaction d'oxydation, la synthèse a été effectuée dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte et anhydre (argon; 99,99 %).

Le trichlorure d'indium (InCl_3) employé est une poudre blanche anhydre d'une pureté de 99,99 % provenant de la compagnie Aldrich. La tris(tri-méthylsilyle) phosphine ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$) est un liquide incolore, dont le point d'ébullition est situé entre 243 et 244 °C; ce composé est pur à 95 % et provient aussi de la compagnie Aldrich. La structure chimique de la tris(tri-méthylsilyle) phosphine est illustrée à la Figure 2.1.

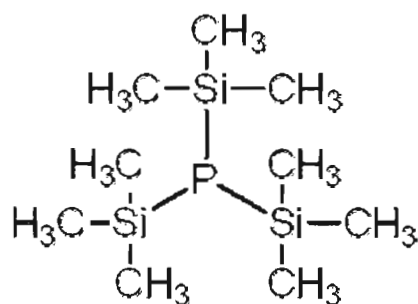


Figure 2.1 : Structure chimique de la tris(tri-méthylsilyl) phosphine.

2.2.1 Synthèse du précurseur de l'InP

La synthèse du précurseur de l'InP débute par la dissolution du sel métallique InCl_3 (4 mmoles) dans le N-méthylimidazole (NMI) (20 ml). La dissolution complète du sel est obtenue grâce à une agitation constante de la solution, suivie d'un chauffage à 40 °C. Le NMI (de pureté 99%, Aldrich) est un liquide incolore de haut point d'ébullition (198 °C) qui fait partie de la famille des imidazoles, qui sont des composés organiques aromatiques et hétérocycliques. La Figure 2.2 montre la structure chimique du NMI. Grâce au doublet électronique libre situé sur l'atome d'azote non substitué, cette molécule agit comme une base de Lewis pouvant ainsi solvater le sel d'indium. La tris(tri-méthylsilyl) phosphine (4 mmoles) est ensuite ajoutée, graduellement et stoechiométriquement, à la solution InCl_3/NMI , sous une agitation constante.

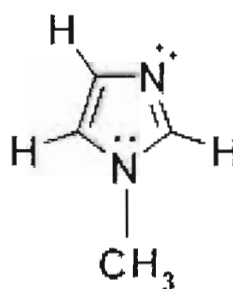


Figure 2.2 : Structure chimique du N-méthylimidazole (NMI).

L'ajout se fait goutte à goutte, à l'aide d'une seringue liée à un système de contrôle de goutte, afin de contrôler la croissance des particules colloïdales formées. La solution change progressivement de couleur, de l'incolore au jaune, puis à l'orange et enfin au rouge/orange. Ce changement de couleur est illustré à la Figure 2.3.

Avant l'addition de $P(SiMe_3)_3$, la solution est incolore (Fig. 2.3a) : elle caractérise la solution de $InCl_3$ dans le NMI $[In(NMI)_x^{+3} 3Cl^-]$. L'ajout de $P(SiMe_3)_3$ provoque un changement graduel, signifiant que la réaction se déroule bien; les couleurs observées décrivent bien les étapes progressives de la réaction de formation du précurseur de l'InP. À la fin de l'addition de $P(SiMe_3)_3$, la solution devient rouge/orange (Fig. 2.3d), indiquant ainsi la fin de la réaction et la formation du précurseur $Cl_2In-P(SiMe_3)_2$ et du chlorure de tris(tri-méthylsilyle), $Cl-SiMe_3$. La solution de précurseur est limpide et peut rester dans cet état plusieurs jours avant l'addition du dernier réactif, le rendement de la réaction est de 89 %. Cependant, après plusieurs jours, la solution perd sa limpidité suite à une précipitation de la solution contenant le précurseur d'InP. L'Équation 2.1 montre la réaction de formation de ce précurseur :

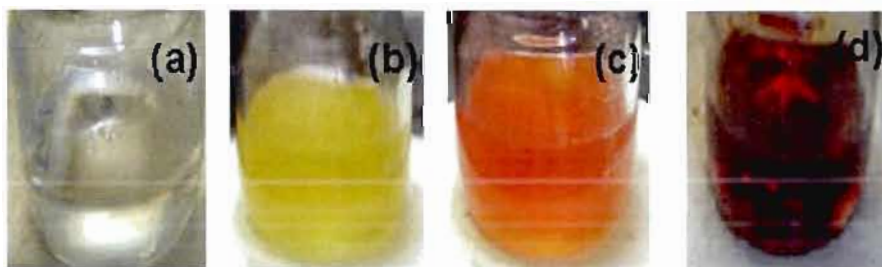
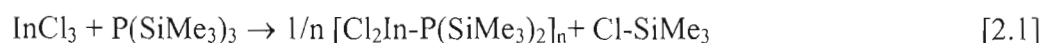


Figure 2.3 : Changement de couleur se produisant lors de la réaction de formation du précurseur de l'InP : (a) avant le début de la réaction; (b) et (c) états progressifs de la réaction, et (d) fin de la réaction.

Cette réaction est une déhalosilylation : elle se traduit par l'élimination d'un groupement chlorure (Cl^-) à partir de InCl_3 , suivie par l'élimination d'un groupement tri-méthylsilyle ($-\text{SiMe}_3$) à partir de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. Le précurseur obtenu se caractérise par la formation d'une simple liaison entre l'atome d'indium et l'atome de phosphore.

Cette réaction de déhalosilylation a déjà fait l'objet d'une première étude rapportée par Healy *et al* [41-42], qui ont utilisé le mélange équimolaire (1:1) de InX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br et I) et de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ pour obtenir le précurseur $\text{Cl}_2\text{In-P}(\text{SiMe}_3)_2$. La thermolyse de ce dernier à haute température (400-500°C) sous vide donne des nanocristaux d' InP . Plus tard, Wells *et al* [43-44] ont repris cette synthèse en obtenant le même résultat avec un traitement thermique moins élevé (200-400 °C).

2.2.2 Synthèse de nanoparticules d' InP dans une matrice de sel EMI^+I^-

La synthèse des nanoparticules d' InP immobilisées dans une matrice de sel a été réalisée de la façon suivante. À partir de la solution contenant le précurseur d' InP , et sous agitation constante, un équivalent d'iodure d'éthane, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (99 %, Aldrich), par rapport au NMI, a été ajouté graduellement sous un courant d'azote. Le NMI réagit instantanément avec l'iodure d'éthane pour former l'iodure d'éthylméthylimidazole (EMI^+I^-). La Figure 2.4 illustre la structure chimique de ce sel.

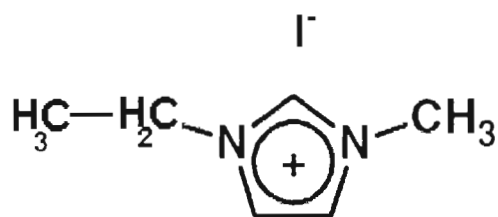
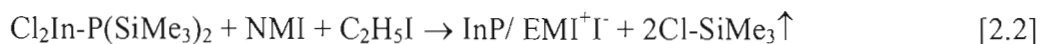


Figure 2.4 : Structure chimique de l'iodure d'éthylméthylimidazole (EMI^+I^-).

L'Équation 2.2 donne la réaction de formation du sel EMI^+I^- et de l'InP :



La Figure 2.5 illustre les étapes successives de la réaction de formation du sel EMI^+I^- avec l'InP. À une solution limpide du précurseur de l'InP ($\text{Cl}_2\text{In-P}(\text{SiMe}_3)_2$ et Cl-SiMe_3 dans le NMI, volume total $\sim 21,2$ ml) (Fig. 2.5a), est ajouté graduellement 20 ml d'iodure d'éthane. La solution change alors de couleur, passant du rouge/orange à orange (Fig. 2.5b) puis à jaune clair (Fig. 2.5c): c'est le début de la réaction de quaternisation du NMI. Comme il a déjà été mentionné, un dégagement de vapeur blanche a été observé en plus du changement de couleur et la réaction est exothermique. Sous agitation constante, le mélange devient visqueux (Fig. 2.5d). Puis, après quelques dizaines de minutes, il devient complètement solide et de couleur blanc crème (Fig. 2.5e); la masse obtenue est $\sim 58,4$ g. Des tests de solubilité et de précipitation ont été réalisés sur le sel EMI^+I^- contenant les particules d'InP, respectivement dans l'acétonitrile (99 %, Aldrich) et dans l'éther (99 %, Aldrich). Le sel devient complètement soluble dans l'acétonitrile, et une fois transféré dans l'éther, il précipite. Ces propriétés chimiques caractérisent bien le sel EMI^+I^- , qui est entreposé dans une boîte à gants ou dans un dessiccateur pour éviter les effets négatifs de l'humidité et de l'oxydation.



Figure 2.5 : Étapes successives de la réaction de formation du sel EMI^+I^- avec l'InP: (a) avant le début de la réaction (précurseur de l'InP); (b-d) après l'addition de l'iodure d'éthane (étapes progressives de la réaction), et (e) $\text{EMI}^+\text{I}^-/\text{InP}$ (fin de la réaction).

Le dégagement de chaleur lors de la réaction de formation du sel EMI^+I^- apporte l'énergie nécessaire à la formation de la triple liaison entre l'indium et le phosphore, c'est-à-dire la réaction de déhalosilylation. Le dégagement de vapeur blanche a été attribué à l'élimination du chlorure de tris(tri-méthylsilyl) dont le point d'ébullition est 57 °C. Le sel formé aide à contrôler l'agglomération des nanoparticules d'InP formées et offre une matrice stable pour ces nanoparticules.

2.3 Synthèse du sel EMI^+I^- seul

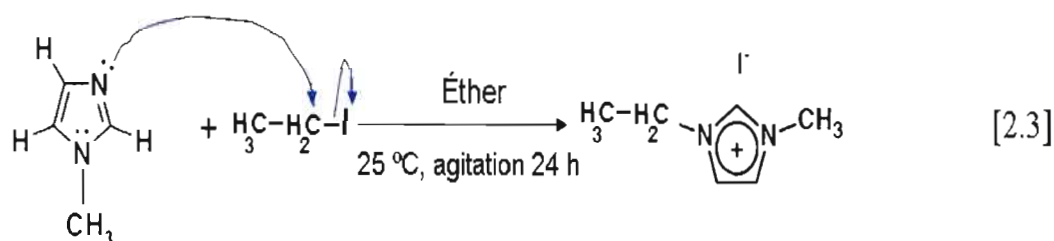
Étant donné que la synthèse colloïdale de l'InP est obtenue dans une matrice de sel, le sel (EMI^+I^-) a été synthétisé seul (sans l'InP) afin de comparer ses propriétés avec celles du sel contenant l'InP.

Le choix du sel EMI^+I^- dans ce travail a été fait en raison de ses propriétés et caractéristiques: (i) il aide à contrôler l'agglomération des nanoparticules de l'InP, en les maintenant en suspension; (ii) il a une pression de vapeur très faible, et (iii) il est thermiquement stable.

Le sel EMI^+I^- est obtenu à partir d'un mélange équimolaire de NMI (0,1 mole) et d'iodure d'éthane (0,1 mole). L'ajout de ces deux réactifs se fait en même temps, dans 40 ml d'éther, puis le mélange est agité pendant 24 heures. Après cette étape d'agitation, un sel blanc se forme; c'est le EMI^+I^- qui peut être isolé de la phase liquide par simple filtration sous vide. Par la suite, le sel est séché dans une étuve non chauffée, sous vide, puis entreposé dans un dessiccateur sous vide (~ 21,2 g et rendement de 89%).

L'Équation 2.3 donne la réaction de formation du sel EMI^+I^- , qui se fait comme suit. Le doublet libre de l'azote non substitué du cycle de l'imidazole attaque le carbone central de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Cette attaque entraîne la formation d'un cation imidazolium, où la charge positive est répartie sur le noyau d'imidazole, et

d'un anion iodure (I^-). La charge totale est donc neutralisée et la composition chimique du sel EMI^+I^- est $C_6H_{11}N_2I$.



Le sel synthétisé a été analysé par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) pour déterminer son point de fusion. L'analyse a été effectuée sous azote suivant deux cycles : l'un en chauffage et l'autre en refroidissement. La Figure 2.6 présente la courbe DSC obtenue pour le sel EMI^+I^- . Cette courbe indique la présence de deux pics thermiques : un pic endothermique situé à $77,62\text{ }^\circ\text{C}$, qui signifie que l'échantillon adsorbe de la chaleur pour passer de l'état solide à l'état liquide, et un pic exothermique à $36,67\text{ }^\circ\text{C}$, qui montre que l'échantillon recristallise en libérant de la chaleur. Le point de fusion expérimental est proche de la valeur théorique (79 à $80\text{ }^\circ\text{C}$) [45-47]. Ce résultat confirme qu'on a bien formé le sel EMI^+I^- par cette méthode.

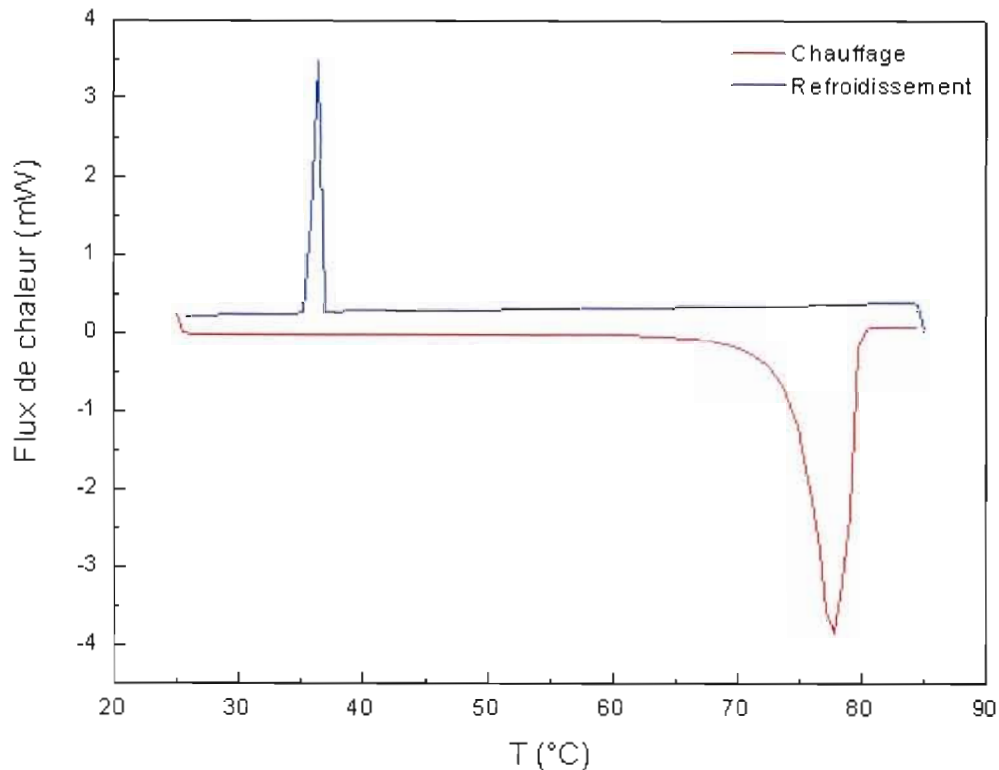


Figure 2.6 : Courbe DSC du sel EMI⁺I⁻ : cycle de chauffage et cycle de refroidissement.

2.4 Synthèse colloïdale d'InP/TOPO/ EMI⁺I⁻

Dans cette partie de synthèse colloïdale, nous proposons d'enrober l'InP par la TOPO (l'oxyde de trioctylphosphine), qui est un agent organique servant aussi à séparer les nanoparticules d'InP de la matrice de sel. La TOPO est un produit provenant de la compagnie Aldrich, de pureté 99%; sa structure chimique est illustrée à la Figure 2.7.

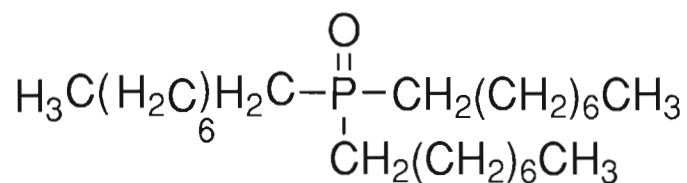


Figure 2.7 : Structure chimique de l'oxyde de trioctylphosphine.

À partir du trichlorure d'indium (4 mmoles) dans 40 ml de NMI, on ajoute la TOPO (20 mmoles) en excès par rapport à l' InCl_3 , puis on maintient le mélange sous agitation constante jusqu'à dissolution complète. Pour cela, un chauffage à 40 °C est nécessaire. Ensuite, la tris(triméthylsilyl) phosphine est ajoutée goutte à goutte; la solution commence alors à prendre la couleur observée lors de la synthèse sans TOPO (section 2.2.1). Le virage de couleur incolore-jaune-orange-rouge/orange indique que la réaction de formation du précurseur d'InP se déroule bien, même en présence de la TOPO qui est un agent complexant. Toutes ces étapes de la réaction se font à l'intérieur d'une boîte à gants. La solution précurseur n'est cependant pas limpide comme dans la synthèse précédente. Nous avons relevé la présence d'une phase liquide cristalline caractéristique du précurseur d'InP dans la TOPO.

L'étape finale consiste à ajouter 40 ml d'iodure d'éthane pour former le sel EMI^+I^- . Cette réaction se fait sous la hotte, sous un jet d'azote. On obtient les mêmes états intermédiaires que ceux illustrés à la Figure 2.5, avec la formation d'un solide blanc (EMI^+I^-) (masse ~ 21 g et rendement de 88%).

2.5 Préparation des films minces PVP/InP/EMI⁺I⁻ et InP/EMI⁺I⁻

Le film PVP/InP/EMI⁺I⁻ a été obtenu par un processus d'adsorption chimique selon deux étapes. La première étape est le dépôt d'une mince couche de poly(4-vinylpyridine) (PVP) par immersion d'un substrat de silicium dans une solution contenant 0,02 % de PVP ($M_w \sim 160,000$, Aldrich) dans l'éthanol pendant une heure. Cette opération est suivie par un séchage de 2 h dans un four sous vide à 120 °C. La deuxième étape consiste à attacher les nanoparticules d'InP enrobées par les particules de sel EMI⁺I⁻ sur la surface du polymère. Pour ce faire, le substrat Si/PVP est transféré dans un bécher contenant l'InP/EMI⁺I⁻ préalablement dissous dans l'acétonitrile (99,8%, Aldrich). Le temps d'immersion est de 10 min, suivi d'un séchage à 120 °C pendant 20 min afin d'éliminer toute trace du solvant.

Le poly(4-vinylpyridine) a déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche [48-50]. C'est un polymère très utilisé pour immobiliser des nanoparticules métalliques, semi-conductrices ou diélectriques, sur différents types de substrat tels que le silicium et l'oxyde d'indium-étain. La Figure 2.8 montre la structure chimique du PVP. Ces films seront analysés par MEB, AFM et XPS.

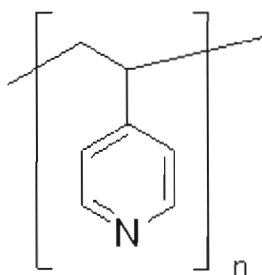


Figure 2.8 : Structure chimique du poly(4-vinylpyridine).

Le film $\text{InP/EMI}^+\text{I}^-$ a été obtenu à partir du sel fondu EMI^+I^- . Ce dernier a été chauffé à une température supérieure à son point de fusion, à 80 °C, et déposé directement sur une surface de silicium monocristallin de dimension 1cm×1cm. Ce substrat a été préalablement nettoyé dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous ultrasons, suivi d'un séchage à 120 °C pendant 20 min. Ce traitement chimique permet de nettoyer le substrat de toute trace d'impureté.

2.6 Fabrication des diodes polymères électroluminescentes

La fabrication des dispositifs PLED ou diodes polymères électroluminescentes (PLED, acronyme anglais de Polymer Light-Emitting Diodes) passe par un procédé technologique qui comporte plusieurs étapes de préparation. Chacune de ces étapes nécessite une précaution particulière de réalisation afin d'obtenir des composants avec de meilleures performances.

La préparation de l'anode ITO ou oxyde d'indium-étain (ITO, acronyme anglais de Indium Tin-Oxide) est l'une des premières étapes du procédé de fabrication des PLED. Cette étape exige une préparation minutieuse de la surface d'ITO pour obtenir une anode avec un haut travail de sortie, ce qui permettra une meilleure injection des trous. Le traitement chimique et le traitement au plasma sont deux phases qui entrent dans le processus de préparation de l'anode ITO; elles influencent considérablement les propriétés d'injection des trous en provenance de l'ITO.

L'étape suivante consiste à déposer des couches de polymères sur la surface de l'anode. Le dépôt de ces polymères est réalisé par un simple étalement à la tournette. Il est possible de déposer deux couches successives de polymères différents, voire même trois, à condition que les solvants utilisés pour solubiliser ces derniers ne soient pas les mêmes. Chaque couche de polymère assure une fonction bien déterminée dans le dispositif: une couche pour

l'injection des trous (HIL, acronyme anglais de Holes Injecting Layer) et une couche émettrice (EL, acronyme anglais de Emissive Layer).

L'étape finale implique le dépôt de la cathode métallique, qui est aussi une phase de la procédure technologique de réalisation des PLED. Le dépôt de la cathode se fait par le processus d'évaporation sous vide à travers un masque. La cathode est déposée sur l'ensemble du dispositif constitué par l'anode et les couches de polymères; cela permet ainsi l'injection des électrons dans la couche émettrice. Par l'application d'une tension électrique entre l'anode et la cathode, on obtient une injection des paires électrons-trous, et par la suite, recombinaison et émission de lumière.

2.6.1 Préparation de l'anode

L'ITO est un oxyde d'indium dopé par un oxyde d'étain qui a une faible résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ m}$; il peut atteindre une transparence supérieure à 80 % dans le domaine visible. L'ITO est communément utilisé comme anode d'injection de trous dans les dispositifs organiques électroluminescents à base de petites molécules organiques et/ou de polymères.

Dans notre travail, nous avons utilisé de l'ITO commercial provenant de la compagnie Colorado Concept Coating LLC. Cet ITO a une résistance de surface $\leq 15 \Omega/\square$ et une épaisseur de 100 nm. La couche d'ITO a été déposée sur un substrat de verre transparent, avec une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) insérée entre le substrat de verre et l'ITO. La couche de SiO_2 sert à protéger l'ITO contre la diffusion des impuretés provenant du verre.

La préparation des plaques de verre-ITO consiste d'abord à découper ces dernières à l'aide d'une coupe de verre, sous forme de carrés, selon les dimensions suivantes : 2,5 cm \times 2,5 cm. Ces dimensions ont été choisies de manière

à correspondre à celles du photomasque utilisé. Les résidus de particules de verre issues du découpage sont enlevés à l'aide d'un jet d'azote. Finalement, les plaques d'ITO sont nettoyées dans des bains chimiques (voir ci-dessous) afin d'éliminer tous les éléments contaminants. En utilisant la méthode de quatre pointes (pour mesurer la résistance par carré), nous pouvons connaître la face correspondant à l'ITO.

2.6.1.1 Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique de la surface d'ITO est une étape importante pour la réalisation des dispositifs organiques électroluminescents de type PLED ou diodes organiques électroluminescentes (OLED, acronyme anglais de Organic Light-Emitting Diodes). En effet, ce traitement de surface de l'ITO influence considérablement les propriétés de vieillissement et de performance de ces dispositifs.

Dans ce travail, le procédé choisi pour le nettoyage de l'anode est un procédé classique qui consiste à faire passer successivement les plaques d'ITO dans des bains chimiques, afin d'éliminer toute sorte d'éléments contaminants. Le nettoyage s'est effectué de la manière suivante :

- Trempage de 15 minutes dans deux bains successifs (acétone puis isopropanol) sous ultrasons; les plaques d'ITO sont placées dans un porte-échantillon, permettant ainsi de les garder bien séparées les unes des autres au cours du nettoyage.
- Rinçage à l'eau désionisée pendant 15 minutes sous ultrasons afin d'éliminer les traces d'alcool.
- Séchage sous flux d'azote suivi d'un autre séchage dans l'étuve à 100 °C pendant au moins 30 minutes; ce traitement permet d'enlever les traces d'humidité.

2.6.1.2 Photolithographie

L'étape de photolithographie consiste à exposer aux rayonnements ultraviolets un échantillon d'ITO recouvert d'une résine photosensible, à travers un masque comportant un motif à inscrire. Dans ce travail, nous avons choisi une résine positive et le modèle de masque illustré à la Figure 2.9.

Ce masque est utilisé pour structurer l'ITO en une série de bandes de 3 mm de largeur. Dans un premier temps, la résine est déposée sur la surface d'ITO avec une rotation (de type Laurell WS-400B-NPP) de 4000 rpm/min pendant 30 secondes; un étalement uniforme est obtenu. La résine est ensuite recuite sur une plaque chauffante, à 110 °C, pendant 1 minute.

L'étape suivante consiste à utiliser un système d'exposition qui émet en UV (Karl Sus MJB3), à 405 nm. Après avoir collé le masque sur une plaque de verre transparente aux rayonnements UV, l'échantillon d'ITO recouvert de la photorésine est monté sur un piston. À l'aide des vis de contrôle, le masque est positionné au-dessus de l'échantillon. La durée d'exposition de l'échantillon aux rayonnements UV est de 30 secondes.



Figure 2.9 : Modèle de masque positif (4×3 mm) utilisé pour la structuration de l'ITO.

À la fin de l'exposition aux UV, les échantillons d'ITO sont placés successivement dans une solution de développeur, préalablement préparée à partir du développeur HPRD 419 et de l'eau désionisée dans un rapport de 1:1. La durée du développement est de 45 secondes, une durée qui peut être prolongée si la solution n'est pas fraîche. La partie de la résine exposée aux rayonnements UV devient soluble et s'élimine facilement dans la solution du développeur. D'autre part, la partie non exposée aux rayonnements UV se polymérise et résistera à la solution. La Figure 2.10 montre la structuration de l'ITO obtenue à travers un masque selon la technique de photolithographie.

Après le développement, les échantillons sont transférés dans un bassin d'eau désionisée, où ils sont immergés pendant au moins 5 minutes. Cette étape est suivie par un recuit sur une plaque chauffante à 140 °C pendant 1 minute. Ce recuit permettra de faire durcir la résine afin qu'elle résiste à la solution de gravure. Dans le cas où les échantillons ne sont pas bien développés, il faut surdévelopper afin d'éliminer toute trace de la résine qui pourrait masquer l'ITO lors de la gravure, créant ainsi des courts-circuits.



Figure 2.10 : Structuration de l'ITO par photolithographie. Photo de gauche : couche de résine sur l'ITO après l'exposition aux UV. Photo de droite : résine après développement.

2.6.1.3 Gravure chimique

L'étape de gravure permet de réaliser des motifs d'anode sur les substrats de verre-ITO. La procédure consiste à graver chimiquement l'ITO non protégé par la résine, grâce à une solution d'attaque. Cette solution de gravure est composée de quatre volumes d'acide chlorhydrique (HCl), deux volumes d'eau désionisée et un volume d'acide nitrique (HNO_3). Les échantillons sont plongés dans la solution pendant au moins 5 minutes; on pourrait contrôler la qualité de gravure de l'ITO par mesure de la résistance par carré, à l'aide de la technique de quatre pointes. Pour une gravure complète, la mesure devra afficher une valeur infinie de résistance. Dans le cas où la gravure est incomplète, nous aurons une valeur de résistance par carré liée à la présence d'ITO mal gravé. Dans ce cas, il est plus judicieux de faire une surgravure que de faire une gravure incomplète qui pourrait entraîner des problèmes de courts-circuits dans les dispositifs fabriqués.

A la fin de la gravure, un nettoyage dans des bains successifs d'acétone, d'isopropanol et d'eau désionisée, sous ultrasons, est appliqué. Il s'en suit un séchage sous jet d'azote et dans l'étuve à 100 °C durant au moins 30 minutes.

2.6.1.4 Traitement au plasma

Après le nettoyage par voie humide, les échantillons sont traités par voie sèche sous plasma d'oxygène. Les plaques de verre-ITO sont placées dans un four à plasma micro-onde pour traitement de surfaces, avec la face ITO vers le haut. Ce plasma favorise la formation de liaisons d'oxygène à la surface de l'ITO et permet donc d'avoir un travail d'extraction important, nécessaire pour améliorer l'injection des trous en provenance de l'anode dans les diodes organiques.

Plusieurs tests de puissance et de temps d'exposition au plasma ont été réalisés, afin d'optimiser l'injection des trous en provenance de l'anode d'ITO. Les meilleures performances d'injection des trous sont obtenues avec le traitement

au plasma suivant : pression de 400 mTorr, puissance de 4 watts et durée d'exposition de 25 secondes.

A l'aide de la méthode de quatre pointes (alignées et équidistantes), des mesures de résistance par carré ont été effectuées sur des échantillons d'ITO, avec et sans traitement au plasma. La mesure de la tension est réalisée entre deux pointes centrales, suite au passage d'un courant par les pointes externes. Les valeurs de la résistance mesurée sont de $14,9 \Omega/\square$ pour l'ITO traité vs. $14,7 \Omega/\square$ pour l'ITO non traité. Ces résultats ne montrent pas de variation significative de la résistance.

2.6.2 Dépôt des couches de polymères

Les dispositifs de type PLED fonctionnent de la même manière que les OLED; la différence principale réside dans la méthode de dépôt. Le dépôt des petites molécules organiques se fait sous vide, alors que les polymères sont déposés par étalement à la tournette, suivi de l'évaporation du solvant par chauffage. De plus, la réalisation des structures multicouches est facilement obtenue pour les systèmes OLED : il s'agit d'évaporer successivement les couches organiques une au-dessus de l'autre. Concernant les dispositifs PLED, le système est limité à deux couches, voire trois, à cause des solvants utilisés pour solubiliser les polymères qui pourraient altérer les couches déjà déposées.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la fabrication d'un dispositif PLED émetteur dans le bleu. Ce dispositif contient deux polymères conjugués : le PEDOT/PSS, qui est la couche d'injection de trous, et le PFO, qui est la couche émettrice de lumière. Ces deux couches de polymère sont insérées entre deux électrodes, une anode d'ITO pour l'injection des trous et une cathode métallique pour l'injection des électrons. Par la suite, nous proposons de fabriquer divers dispositifs hybrides semi-conducteurs organiques/nanoparticules inorganiques, et d'étudier leurs performances.

2.6.2.1 PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrènesulfonate)) est composé de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopée au poly(styrène sulfonate). La structure chimique du PEDOT:PSS est représentée à la Figure 2.11. Ce polymère composite possède une conductivité électrique élevée ($> 10 \text{ S/cm}$) à température ambiante, et son énergie de bande interdite est de l'ordre de 1,6 à 1,7 eV [51-53].

Le PEDOT:PSS est souvent employé dans les dispositifs OLED et PLED comme couche d'injection de trous [53]. Son rôle dans de tels dispositifs organiques électroluminescents est de réduire la barrière de potentiel entre l'anode ITO et la couche organique émissive. Cette réduction de barrière facilite ainsi l'injection des trous à partir de l'électrode d'ITO.

Le PEDOT:PSS qui a été utilisé dans ce travail est sous forme d'une suspension aqueuse de couleur bleue opaque. Il a été filtré et déposé à la tournette (type Laurell WS-400B-NPP) sur les échantillons d'ITO préalablement traités au plasma. Le PEDOT/PSS a été déposé à une vitesse de 4000 tours/min pendant 30 secondes (tournette de type Laurell WS-400B-NPP), ce qui a conduit à une épaisseur d'environ 40 nm. Le recuit a été réalisé sur une plaque chauffante, à 110°C durant au moins 5 minutes.

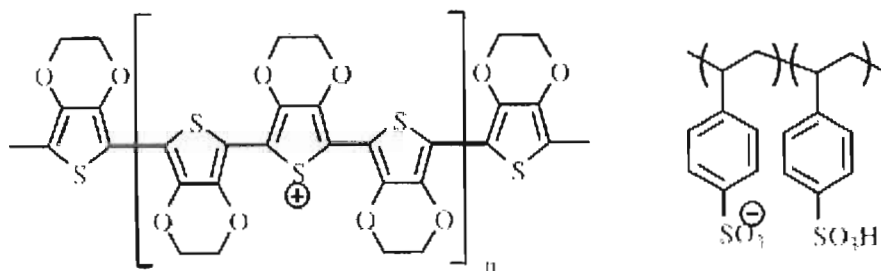


Figure 2.11 : Structure chimique du PEDOT:PSS.

2.6.2.2 PFO

Sur la couche PEDOT/PSS, une couche de PFO (poly(9,9-di-n-octyl fluorenyl-2,7-diyl)) a été déposée à la tournette (de type SCS G3P-8) intégrée dans la boîte à gants pour éviter les effets de l'humidité et de l'oxydation qui pourraient influencer les performances des dispositifs PLED. Les conditions de dépôt sont les suivantes : vitesse de rotation de 1000 tours/min pendant 30 secondes. Un recuit à 110 °C pendant une minute est nécessaire pour évaporer le solvant.

Le PFO qui a été utilisé est sous forme d'une fine poudre jaune, produit provenant de la compagnie Solaris (SOL L0101). Différentes concentrations de PFO ont été préparées dans un volume (1 à 2 ml) de toluène (99 %, Aldrich); la filtration des solutions de polymère a permis d'obtenir des films homogènes et uniformes. La structure chimique du PFO est présentée à la Figure 2.12. Ce polymère conjugué est un homopolymère et l'énergie de sa bande interdite est de l'ordre de 2,8 [24, 54]. Le PFO en solution ou à l'état solide est un émetteur bleu lorsqu'il est excité sous les rayonnements ultraviolets. Dans ce travail, le PFO a été employé comme une couche émettrice (EL) dans les dispositifs PLED. Il a une double fonction : conduire les électrons injectés à partir de la cathode et émettre de la lumière.

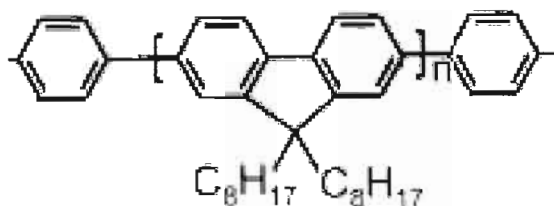


Figure 2.12 : Structure chimique du PFO.

2.6.2.3 PFO: CdSe(ZnS) et PFO: InP(EMI⁺I⁻)

Afin d'améliorer les performances des dispositifs PLED, il a été proposé d'incorporer dans la couche émettrice PFO des nanoparticules semi-conductrices inorganiques ayant une taille correspondant à l'émission dans le bleu. Le rendement d'émission et la tension seuil sont parmi les paramètres essentiels à améliorer dans de tels dispositifs.

Les nanoparticules CdSe(ZnS), qui proviennent de la compagnie Evident Technologies, sont en solution dans le solvant toluène. Ces nanoparticules émettent dans la gamme correspondant à la couleur bleue ($\lambda=490$ nm).

Les Figures 2.13a et b illustrent, respectivement, les spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules CdSe(ZnS) avec différentes tailles nanométriques. La couleur bleue correspond aux particules de plus petite taille. L'inverse est vrai, la couleur rouge est fournie par les particules de grande dimension. Ce phénomène est attribué à l'effet de confinement quantique lié à la taille des nanoparticules semi-conductrices inorganiques lorsqu'elles sont soumises aux rayonnements UV (voir section 1.7.3).

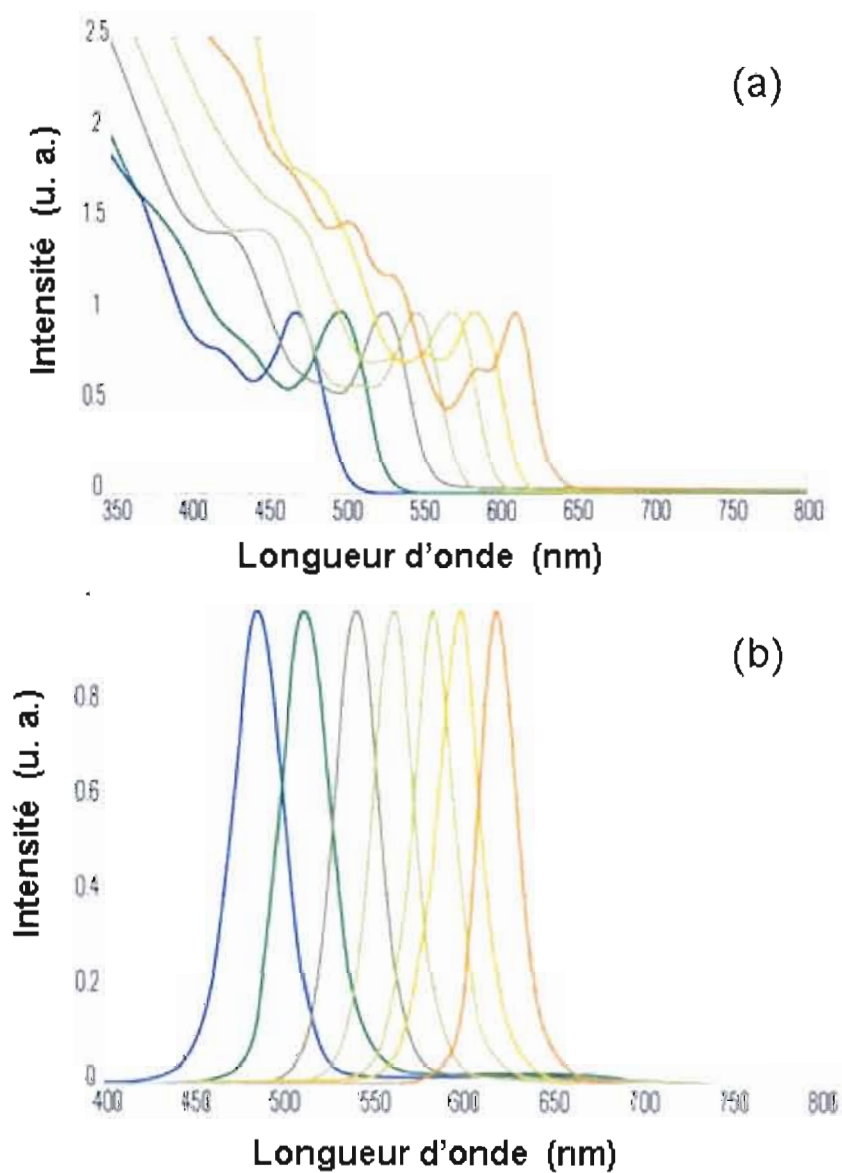


Figure 2.13 : (a) Spectre d'absorption et (b) spectre d'émission des nanoparticules CdSe/ZnS possédant différentes tailles nanométriques (de la plus petite taille (spectre en bleu) à la plus grande taille (spectre orange)) [55].

Dans un premier cas, des nanoparticules commerciales de type CdSe(ZnS) ont été incorporées au polymère PFO. L'ajout de ces nanoparticules II-VI a été effectué selon divers pourcentages massiques (0, 20 et 50 wt. %). La Figure 2.14 présente différentes solutions de polymère et/ou de nanoparticules CdSe/ZnS sous lumière visible et lumière ultraviolette. Tous les échantillons émettent de la lumière bleue sous l'effet des rayonnements UV.

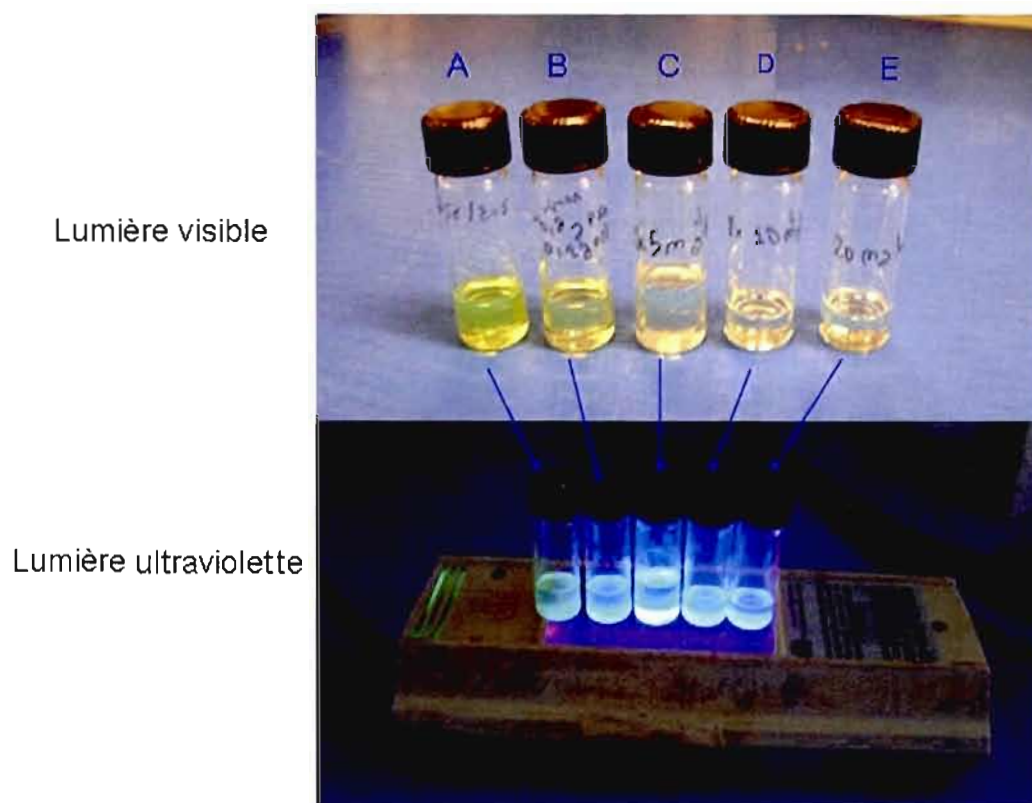


Figure 2.14 : Plusieurs solutions de polymère et/ou de nanoparticules dans le toluène. A : CdSe/ZnS; B : PFO : 20 wt. % CdSe/ZnS; C : PFO (5 mg/ml); D : PFO (10 mg/ml) et E : PFO (20 mg/ml).

Dans un deuxième cas, des nanoparticules synthétisées au laboratoire ont été incorporées au polymère PFO. Ces nanoparticules sont de type InP, préparées par voie colloïdale dans une matrice de sel EMI^+T^- . Ces nanoparticules d'InP ne sont pas solubles dans le toluène, mais dans le di-chloroéthane (99 %, Aldrich). Ce solvant permet également de solubiliser le PFO. Les solutions contenant PFO et InP/ EMI^+T^- ne présentent aucune émission sous l'effet de la lampe ultraviolette, ni dans le bleu ni dans aucune autre couleur du spectre visible. Ce résultat sera interprété dans le chapitre III.

2.6.3 Dépôt de la cathode par évaporation sous vide

Une cathode d'aluminium d'une épaisseur de 100 nm a été déposée par évaporation sous vide sur une couche de LiF recouvrant la couche de PFO. Le LiF a été aussi déposé par évaporation sous vide; l'épaisseur de la couche est d'environ 1 nm. La Figure 2.15 montre que les couches de polymères PEDOT/PSS et PFO sont insérées entre une anode ITO et une cathode LiF/Al.

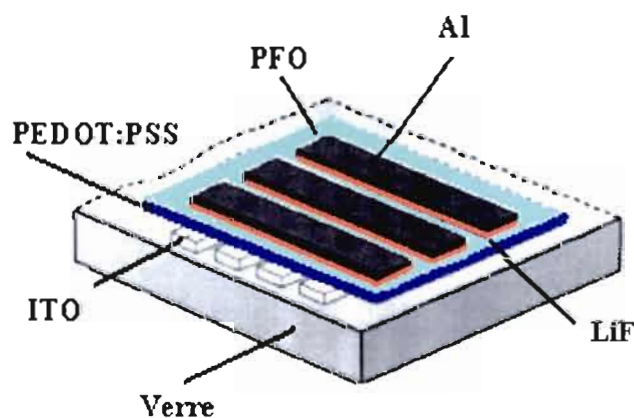


Figure 2.15 : Dispositif PLED.

Le dépôt des vapeurs des matériaux (LiF et Al) est réalisé à l'intérieur d'une enceinte à vide, généralement sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le processus d'évaporation consiste à évaporer par chauffage un matériau pour qu'il se dépose sur un substrat, par condensation des vapeurs. Le chauffage du matériau est réalisé par divers procédés : effet joule, bombardement d'électrons, laser, etc.

La Figure 2.16 illustre le dispositif expérimental utilisé pour évaporer les matériaux organiques et/ou inorganiques. Ce dispositif est constitué d'une cloche en verre contenant les échantillons à évaporer (dans ce travail, il s'agit de LiF et Al), le substrat, le porte-substrat et les éléments chauffants. L'évaporateur possède quatre sources différentes, donc il est possible d'évaporer quatre matériaux distincts alternativement. Aussi, l'évaporateur est équipé d'une pompe mécanique et d'une pompe à diffusion permettant de réaliser, respectivement, un vide primaire de 10^{-2} Torr et un vide secondaire de 10^{-6} Torr, à l'intérieur de la cloche. Pour chauffer le matériau, on utilise une source de courant de haut ampérage, jusqu'à 60 ampères.

L'épaisseur des couches déposées est contrôlée par un mesureur d'épaisseur à cristal de quartz qui permet aussi de contrôler la vitesse de dépôt. Pour avoir des dépôts uniformes, il faut avoir des taux de dépôts stables. La balance à cristal de quartz mesure la variation de la fréquence du cristal piézoélectrique suite à une surcharge en masse du cristal. Cette variation est donnée par l'Équation de Sauerbrey [56]:

$$\Delta f = -2 f_0^2 \Delta m / (\mu_q \rho_q)^{1/2} \quad [2.4]$$

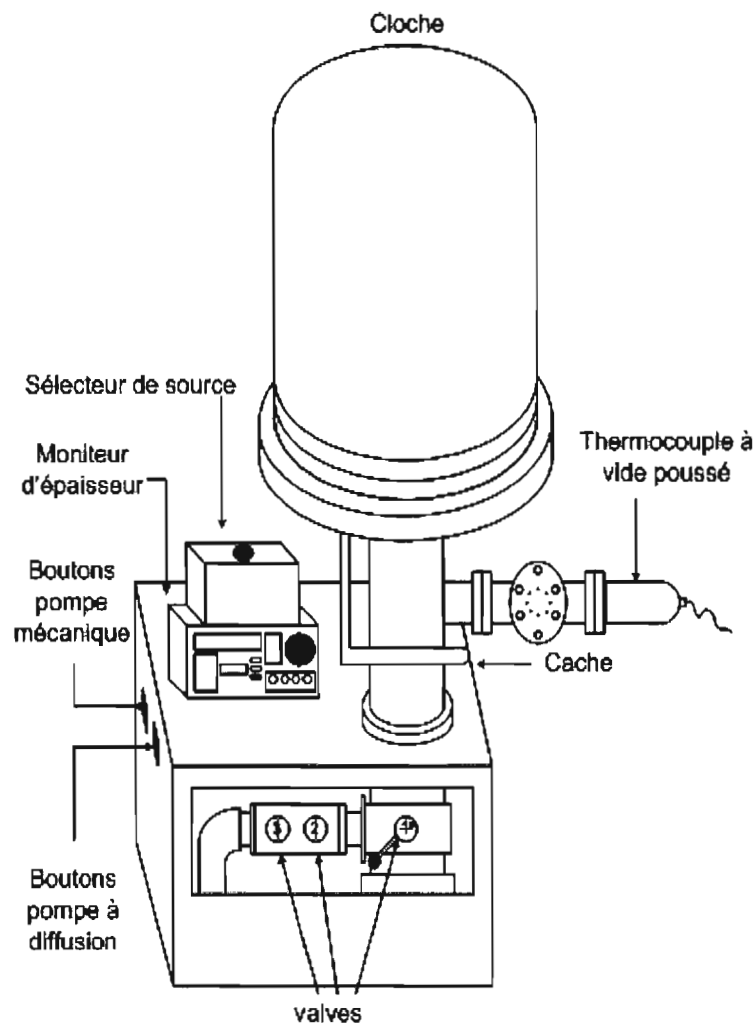


Figure 2.16 : Évaporateur avec ses différentes composantes.

où Δf est le changement de fréquence de résonance du cristal de quartz (Hz), Δm est le changement de masse (g/cm^2), f_0 est la fréquence du cristal de quartz avant le changement de la masse (Hz), A est la surface active (cm^2), μ_q est le module de cisaillement du cristal de quartz ($\text{g Hz}^2 \text{ cm}^{-1}$) et ρ_q est la densité du cristal de quartz (g cm^{-3}).

2.7 Caractérisation des composants et des dispositifs

Dans cette section du chapitre, seront présentées toutes les techniques employées pour caractériser les nanoparticules d'InP enrobées par le sel EMI^+I^- , certains composants des dispositifs et les dispositifs eux-mêmes.

2.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les échantillons synthétisés InP/ EMI^+I^- et EMI^+I^- , et d'estimer la taille des cristallites. Le principe consiste à irradier un échantillon cristallin à l'aide d'un rayonnement X et de mesurer l'intensité des rayons diffractés à une position 2θ par rapport au faisceau incident.

Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 couplé à un détecteur au silicium sélectif aux radiations $\text{Co-K}\alpha_1$ (les radiations $\text{K}\alpha_1$ sont émises par l'anticathode de cobalt ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$)). Les spectres DRX ont été enregistrés dans la gamme $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, avec une constante de temps comprise entre 1 et 2 secondes et des sauts de $0,02^\circ$. Les échantillons analysés (InP/ EMI^+I^- et EMI^+I^-) sont sous forme de cristaux; ces derniers sont étalés sous forme de couches sur une plaque de porte-échantillon en aluminium. L'interprétation des spectres DRX a été faite à l'aide des logiciels DIFFRAC AT et Mercury 2.2 qui permettent de visualiser à la fois les spectres DRX des échantillons avec ceux des standards. De plus, avec le logiciel DIFFRAC AT, la largeur à mi-hauteur des principaux pics enregistrés a été déterminée. Ces données permettent par la suite de calculer la taille des cristallites à l'aide de la relation de Debye-Scherrer qui sera présenté au chapitre III.

2.7.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a permis d'obtenir des renseignements concernant la morphologie des films massifs (PVP/InP/EMI⁺I⁻ et InP/EMI⁺I⁻). Son principe de base consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons incidents (électrons primaires) et d'analyser les électrons et rayonnements réfléchis (électrons secondaires, électrons Auger, électrons rétrodiffusés, rayons X, etc.) au cours des interactions électrons-échantillon.

Les électrons secondaires sont émis par une mince couche superficielle (quelques angströms d'épaisseur) de l'échantillon irradié; ils proviennent des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et les électrons liés appartenant aux atomes de la cible. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV. L'image constituée par les électrons secondaires permet d'avoir des renseignements concernant la topographie de la surface de l'échantillon irradié.

Les électrons rétrodiffusés proviennent des couches profondes de l'échantillon irradié; ils ont une énergie élevée, jusqu'à 30 keV. Cette énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés, résultant des interactions des électrons primaires avec des noyaux d'atomes, réagissent de façon quasi-élastique. De plus, ces électrons sont sensibles aux numéros atomiques Z, ce qui fait que les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes les plus légers. En d'autres termes, les électrons rétrodiffusés donneront des renseignements sur le contraste de phase : les zones formées d'atomes avec un Z élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres. L'examen micrographique par MEB a été réalisé à l'aide d'un appareil Hitachi S-4300E/N. L'analyse a été faite à différents grossissements afin de visualiser le dépôt du film PVP et de déterminer la forme et la taille des nanoparticules d'InP enrobées dans la matrice de sel EMI⁺I⁻.

2.7.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie X (EDX)

Les électrons primaires peuvent ioniser un atome de la couche interne qui relaxe en émettant un rayon X. L'analyse de ces rayons permet d'avoir des renseignements concernant la composition chimique de l'atome; il s'agit alors d'une analyse semi-quantitative. L'analyse se fait par dispersion d'énergie. L'énergie de ces photons X va de quelques eV à plusieurs dizaines de MeV et la détection des rayons X est réalisée à l'aide d'un détecteur aux rayons X intégré au MEB. Cette analyse nous a permis de déterminer le rapport atomique entre l'indium et le phosphore dans la composition chimique.

2.7.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a permis d'obtenir des renseignements concernant la topographie des films (PVP et PVP/InP/EMI⁺I), la rugosité de la surface, la taille et la forme des particules, etc. Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une pointe d'une sonde dont l'extrémité est de dimension atomique, et de mesurer les forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Les variations de ces forces sont détectées par réflexion d'un faisceau Laser sur un micro-levier flexible (cantilever) (à son extrémité se trouve la pointe atomique). Ce faisceau est ensuite réfléchi pour aller frapper le photodétecteur.

Les images AFM ont été acquises en utilisant le mode sauts contact (Digital Instruments Dimension 3100 and /or E-scope microscope, Santa Barbara, CA), qui est effectué avec une vitesse de balayage de 1 Hz en utilisant un micro-levier flexible (cantilever) en silicium (OMCL-AC160TS from Olympus), avec une fréquence de résonance de l'ordre de 300 kHz et une source constante de ≈ 42 N/m. Le rayon de la pointe est inférieur à 10 nm; toutes les images ont été acquises avec une oscillation moyenne de la pointe d'amortissement (20-30%).

2.7.5 Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique qui est appliquée aux particules ayant un spin nucléaire non nul. En présence d'un fort champ magnétique, un noyau atomique absorbe le rayonnement électromagnétique à une fréquence spécifique au noyau, et le spin nucléaire va s'aligner dans la direction de la plus haute énergie. Les mesures RMN ont été faites en solution et les échantillons à analyser ont d'abord été dissous dans le solvant DMSO- d_6 (diméthylsulfoxyde) (99 %, Aldrich). Deux sondes ont été utilisées dans ce travail, la RMN- ^{31}P et la RMN- ^1H . Deux spectromètres ont été utilisés, le RMN 300 MHz (Varian Gemini 2000) et le RMN 600 MHz (Varian Inova).

2.7.6 Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

Cette technique est utilisée pour déterminer la nature chimique et l'état d'oxydation des espèces présentes à la surface d'un échantillon analysé. Les analyses XPS ne donnent des informations que sur la surface de l'échantillon, pouvant atteindre jusqu'à 50 Å. Le principe consiste à bombarder un échantillon par des rayons X, ce qui va entraîner une excitation des électrons du matériau qui seront par la suite éjectés de leur orbitale. Les électrons émis sous l'effet des photons X sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil XPS-ESCALAB 250 de VG à double anode Mg et Al. Seule la radiation de Mg d'une énergie de 1253,6 eV a été utilisée puisqu'elle permet une meilleure résolution des pics. La source a été réglée à une puissance de 300 watts (courant d'émission de 20 mA et tension de 15 kV). Une pression inférieure à 8×10^{-9} Torr a été maintenue dans la chambre d'analyse. L'utilisation d'une fente de 15 mm x 6 mm à la sortie de l'analyseur hémisphérique permet d'étudier une surface couvrant 3 mm x 2 mm sur l'échantillon. Un angle de sortie de 0° des photoélectrons permet de sonder

une épaisseur d'une cinquantaine d'angströms. Ces conditions expérimentales sont demeurées constantes tout au long de l'analyse. L'analyse XPS débute généralement par l'identification des différentes espèces présentes sur le spectre de survol, lequel est obtenu en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1200 eV en énergie de liaison (B.E.) avec un pas de 1.0 eV. À chaque pic correspond une énergie de liaison qui est propre à une espèce donnée et un environnement chimique particulier.

2.7.7 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été employée pour déterminer le point de fusion du sel EMI^+T^- . Cette technique permet aussi de détecter d'autres types de phénomènes thermiques, tels que les transitions de phases et les réactions chimiques, et leurs températures correspondantes. Cette technique consiste en un enregistrement instantané du flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. L'appareil utilisé est de type DSC1 Mettler Toledo et les mesures ont été effectuées en chauffage et en refroidissement dans la gamme de température 25-100 °C. La vitesse de chauffe était de 2,5 °C/min, l'échantillon a été placé dans une coupelle en aluminium scellée et l'analyse a été faite sous azote.

2.7.8 Spectroscopie UV-visible

Les propriétés d'absorption optique du semi-conducteur InP et du polymère semi-conducteur PFO ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette technique consiste à déterminer la variation de l'absorption de la lumière par un échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente. Les mesures UV-Visible ont été effectuées de 900 à 200 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary Bio 100, avec un logiciel Cary WinUV. Les mesures UV-visible ont été faites en solution en utilisant une cellule de quartz de

1 ml. Pour chaque analyse, il faut bien nettoyer la cuvette pour éviter les effets des contaminants sur l'échantillon analysé.

2.7.9 Spectroscopie de fluorescence (photoluminescence)

Les propriétés de photoluminescence du PFO et des nanoparticules CdSe/ZnS et InP ont été déterminées en utilisant un spectromètre de luminescence de type LS50B, Perkin Elmer, Wellesley, avec le logiciel Flwinlab. La longueur d'excitation a été fixée entre 310 et 320 nm, la fente réglée entre 2,5 et 5, et les mesures déterminées dans la gamme comprise entre 350 et 600 nm. Le principe de cette technique consiste à exciter les électrons des molécules d'un échantillon à analyser par des rayonnements (ultraviolets) et de récolter la lumière visible émise par l'échantillon avec une plus basse énergie.

2.7.10 Mesures densité de courant-tension et luminance-tension

Les mesures électro-optiques ont été réalisées à température ambiante. Les tensions ont été appliquées par une source programmable (Semiconductor Parameter Analyzer HP4145), pour chaque tension appliquée, un courant est mesuré. Le logiciel LabView a été utilisé pour envoyer et récolter les données (courant-Tension) entre la source et l'ordinateur. Pour ce qui est des mesures L-V, la luminance est mesurée par un photomètre de type (HD9021/LP9021 Lum6) qui permet de mesurer les flux lumineux émis par la diode organique. Les courbes sont alors traitées à l'aide du logiciel Origin7. Les mesures d'électroluminescence ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de luminescence (LS50B) couplé à une source de tension; la tension maximale est de 20 V.

CHAPITRE III

CARATÉRISATION CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES NANOPARTICULES D'InP

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à étudier les propriétés chimiques et physico-chimiques des nanoparticules d'InP synthétisées par une nouvelle voie colloïdale, piégées dans une matrice du sel EMI^+I^- . Cette matrice permet de contrôler l'agglomération de ces nanoparticules, mais aussi de les protéger contre l'oxydation. Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées, dont la diffraction des rayons X, qui a permis d'obtenir des renseignements concernant la structure cristalline de l'InP, et la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique qui ont permis de déterminer la forme et la taille des nanoparticules d'InP. En utilisant la spectroscopie à dispersion d'énergie X et la spectroscopie du photoélectron X, les pourcentages atomiques entre les atomes d'indium et de phosphore ont été établis. D'autre part, la RMN ^1H et la RMN ^{31}P ont été utilisées pour déterminer, respectivement, les protons et les phosphores présents dans des échantillons analysés en solution (précurseur d'InP, $\text{InP/EMI}^+\text{I}^-$ et $\text{l'InP/TOPO/EMI}^+\text{I}^-$). Finalement, les deux méthodes spectroscopiques UV-Vis et photoluminescence ont été employées pour étudier les propriétés d'absorption et d'émission, respectivement, de l'InP captées par l' EMI^+I^- .

3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

3.2.1 Données cristallographiques théoriques de l'InP et du sel EMI^+I^-

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons synthétisés InP/ EMI^+I^- et EMI^+I^- . L'indexation des différents pics (hkl) sur les diffractogrammes enregistrés consiste à comparer les distances réticulaires (d_{hkl}) et les intensités relatives (I_{hkl}) observées avec les valeurs des composés standards tirées de la base de données PDF (Powder Diffraction File) ou des données CSD (Cambridge Structural Database). Pour cela, quelques données cristallographiques relatives à l'InP et au sel EMI^+I^- ont été déterminées. Le phosphure d'indium est un composé binaire de type III-V qui cristallise dans la structure cubique zinc-blende (voir le chapitre I). Le Tableau 3.1 résume quelques paramètres cristallographiques relatives au composé phosphure d'indium [57-59].

Tableau 3.1 Quelques données cristallographiques du phosphure d'indium (MM= 145,79) [57-59]

Paramètres de l'InP	
Système cristallin	Cubique à face centrée
Groupe d'espace	F-43m
a (Å)	5,87
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	202,26
Nombre de motifs	4

MM : Masse molaire

Le sel EMI^+I^- (iodure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium) est un sel organique qui a un point de fusion à basse température (compris entre 79 et 80 °C). Il est classé parmi les liquides ioniques en raison de ses autres propriétés: faible pression de vapeur, stabilité thermique et grande conductivité ionique [45,46, 47 et 60].

Le sel EMI^+I^- cristallise dans le système monoclinique [61] caractérisé par les paramètres suivants : paramètres linéaires ($a \neq b \neq c$) et paramètres angulaires ($\beta \neq \gamma \neq \alpha = 90^\circ$). La structure cristalline du sel EMI^+I^- a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [61-63]; elle est constituée par des couches auto-organisées d'anions I^- et de cations imidazolium $[\text{EtMeIm}]^+$. Ces couches sont interreliées par des liaisons hydrogène, tel que chaque cation $[\text{EtMeIm}]^+$ est entouré par trois anions I^- et chaque anion I^- est lié par trois cations. La Figure 3.1a illustre la paire d'ions ($([\text{EtMeIm}]^+, \text{I}^-)$) constituée par le cation $[\text{EtMeIm}]^+$ et l'anion I^- , et la Figure 3.1b montre la structure couche.

Le Tableau 3.2 regroupe certaines données cristallographiques relatives au composé EMI^+I^- .

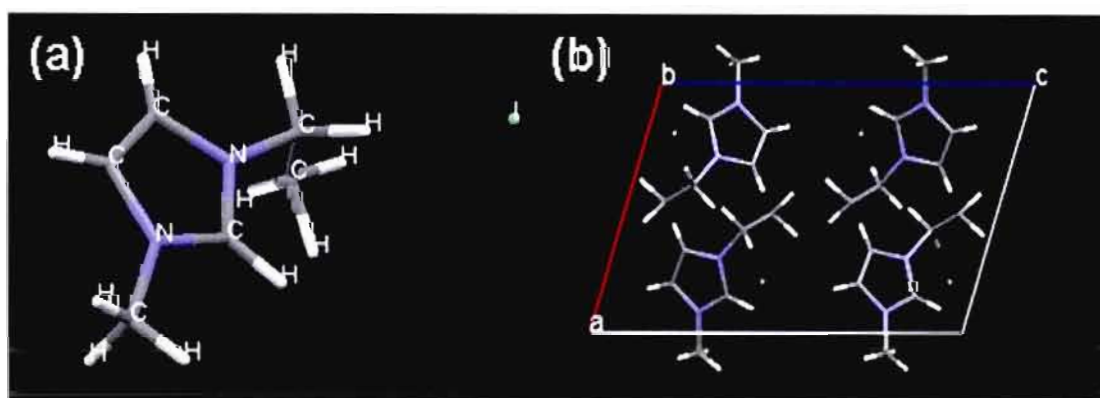


Figure 3.1 : (a) Structure du sel EMI^+I^- , et (b) structure couche du sel EMI^+I^- [61].

Tableau 3.2 : Données cristallographiques de l'iodure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium (MM=238,07) [61-62]

Paramètres de l'EMI ⁺ I ⁻	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	8,78 (3)
b (Å)	8,13 (3)
c (Å)	13,36 (3)
α (°)	90
β (°)	107,33(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	911,71
Nombre de motifs Z	4
Densité D _{calc.} (g.cm ⁻³)	1,734
Dimensions du cristal (mm)	0,25×0,20×0,15
Nombre de réflexions mesurées	1089

MM : Masse molaire

3.2.2 Échantillon $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$

La Figure 3.2 illustre le spectre DRX de l'échantillon synthétisé $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$. L'analyse a été faite à température ambiante, sur un échantillon solide composé de cristaux de sel EMI^+I^- contenant l'InP. Cinq pics associés à la phase cristalline InP de structure cubique zinc-blende sont identifiés sur le diffractogramme enregistré : (111), (200), (220), (311) et (222). Ces pics sont situés à des angles 2θ légèrement supérieurs ou inférieurs à ceux du composé standard. Aussi, à l'exception du pic (111), l'intensité relative observée est inférieure à celle du composé de référence.

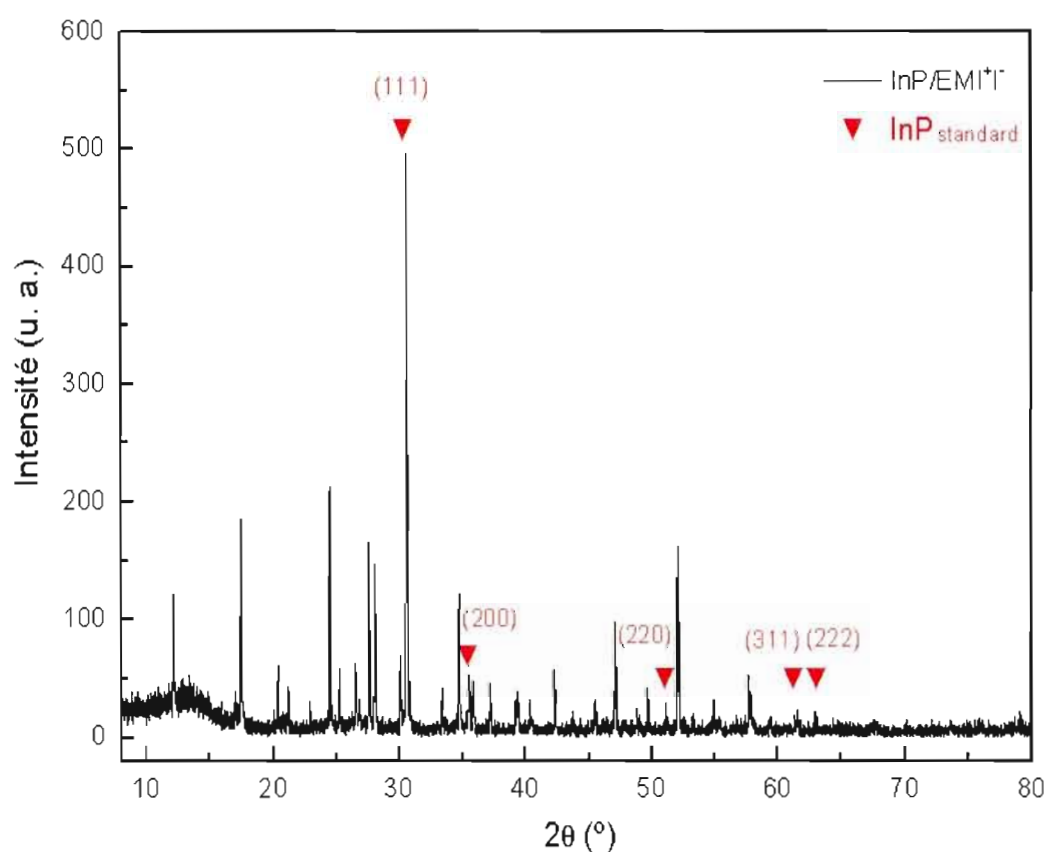


Figure 3.2 : Spectres DRX à 25 °C de l'échantillon $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ et les positions des pics (hkl) principaux de l'InP standard.

Le pic principal (111) se retrouve à un angle 2θ de $30,64^\circ$; l'intensité relative de ce pic est de 100%, valeur qui correspond exactement à celle du composé InP de référence auquel il a été comparé. Le pic (200) se situe à une valeur de 2θ égale à $35,63^\circ$ et présente une intensité relative inférieure à celle du standard (10 % contre 40%). D'autre part, le pic (220) se positionne à un angle 2θ de $51,02^\circ$; ce pic a une intensité relativement faible par rapport à celle du standard (5 % contre 70 %). La même situation se présente pour le pic (311) de la phase cristalline InP qui sort à un angle 2θ égal à $61,49^\circ$ avec une intensité très faible par rapport à celle du composé de référence (4 % contre 60 %). Cela laisse un doute sur l'interprétation de ces deux pics. Quant au pic (222), il se situe à un angle 2θ de $63,00^\circ$ avec une intensité relative de 4 % comparativement à 15 % pour standard.

Le Tableau 3.3 montre la comparaison entre les valeurs des angles de Bragg, des distances réticulaires et des intensités relatives des pics enregistrés pour l'InP/EMI⁺I⁻ avec ceux de l'InP standard.

À l'exception du pic principal (111) de l'InP/EMI⁺I⁻ qui apparaît avec la même intensité relative (100 %) que celle de l'InP standard, les autres pics présentent donc des intensités inférieures à celle du composé de référence. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait qu'il y a une orientation moins préférentielle pour ces plans cristallins par rapport à ceux du standard. Cette orientation des plans de diffraction est liée à la méthode de préparation du composé. L'InP standard est une poudre fine de couleur noire, qui correspond au phosphore d'indium massif possédant une énergie de bande interdite de 1,35 eV. D'autre part, l'InP synthétisé par une nouvelle voie colloïdale est formé de nanoparticules d'InP piégées à l'intérieur de la matrice du sel EMI⁺I⁻.

Tableau 3.3 : Paramètres DRX de l'InP/EMI⁺I⁻ synthétisé et de l'InP standard
Source de cobalt ($\lambda_{Co} = 1,7890 \text{ \AA}$)

$(h\ k\ l)$	2θ observé (°)	d_{hkl} observée (Å)	Intensités relatives observées (%)	2θ standard (°)	d_{hkl} standard (Å)	Intensités relatives standards (%)
(111)*	30,64	3,38	100	30,59*	3,39*	100*
(200)*	35,63	2,92	10	35,55*	2,94*	40*
(220)*	51,02	2,07	5	51,20*	2,07*	70*
(311)*	61,49	1,74	4	61,09*	1,77*	60*
(222)*	63,00	1,71	4	63,91*	1,69*	15*

* Phase InP : Structure cubique à face centrée (structure zinc blende) [57-59].

Cependant, les valeurs de d_{hkl} ne dépendent pas de la méthode de synthèse. Les pics (111), (200), (220), (311) et (222) correspondent à des valeurs de d_{hkl} assez proches de celles de l'InP de référence. Les différences relevées entre les valeurs de d_{hkl} enregistrées et de d_{hkl} standards pourraient s'expliquer par le fait que l'échantillon analysé n'est pas tout à fait plan.

La distance réticulaire d_{hkl} est la distance séparant les plans (hkl) ; elle ne dépend pas de la longueur d'onde de la source utilisée. Le calcul des différentes valeurs de d_{hkl} se fait à partir de la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad [3.1]$$

où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde de la source de radiation ($\lambda_{Co} = 1,7890 \text{ \AA}$) et θ est la moitié de l'angle de diffraction (°).

À partir du pic principal (111) de la phase cristalline InP, nous avons pu calculer la taille des cristallites (t_{hkl}) pouvant correspondre à l'InP, à l'aide de l'Équation de Debye-Scherrer [64]:

$$t_{hkl} = 0,9\lambda / B \cos\theta \quad [3.2]$$

où B est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction sélectionnés (rad). Selon cette équation, la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction : plus les pics sont fins, plus leur largeur à mi-hauteur est faible, plus les cristallites sont larges et plus la phase est cristalline.

Le Tableau 3.4 donne la taille des cristallites calculée à partir du pic principal de diffraction de l'InP/EMI⁺I⁻; la taille calculée est de 88 nm. Il s'agit de gros cristallites, qui devraient favoriser la formation de larges particules. Cependant, ces cristallites peuvent correspondre aussi bien à l'InP qu'au sel EMI⁺I⁻. En effet, certains pics de diffraction de l'InP se superposent avec ceux de EMI⁺I⁻ (voir plus loin).

Tableau 3.4 : Autres paramètres DRX de l'InP/EMI⁺I⁻

Pic (<i>h k l</i>)	(111)
Largeur à mi-hauteur du pic (<i>hkl</i>) (rad)	0,0019
1/2 de l'angle de diffraction du pic (<i>hkl</i>) (°)	15,31
Taille des cristallites de la phase InP (nm)	88

Dans le cas où il s'agit des cristallites d'InP, la taille calculée (88 nm) à partir de l'Équation 3.2 est largement supérieure à la gamme des nanocristaux inorganiques ayant des effets quantiques. Ces nanocristaux à effet quantique possèdent des tailles beaucoup plus petites entre 1 et 10 nm [10]. Ceci signifie que la méthode de synthèse proposée n'a pas bien permis de contrôler la croissance des particules colloïdales formées lors de la réaction de transformation de l'intermédiaire $\text{Cl}_2\text{In-P}(\text{SiMe}_3)_2$ en InP.

Dans une étude théorique réalisée par Mićić *et al.* [35-39] la taille des nanocristaux d'InP se situe entre 2 et 8 nm, ce qui a par la suite été confirmé par Jun *et al.* [65] (3 à 7 nm). Ces résultats sont conformes avec les effets quantiques recherchés, et ils ont été déterminés par plusieurs techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à transmission.

La Figure 3.3 compare le spectre DRX de l'InP/ EMI^+I^- avec celui du sel EMI^+I^- synthétisé sans l'InP. Les deux spectres sont relativement semblables et ne se distinguent que par l'intensité relative des pics enregistrés, à l'exception du pic à $2\theta = 67,88^\circ$ observé uniquement pour le sel EMI^+I^- . Ces résultats indiquent que la présence d'InP dans le sel EMI^+I^- pourrait influencer la cristallinité de ce dernier. Aussi, sur la Figure 3.3 sont rapportées les positions 2θ des standards EMI^+I^- et InP.

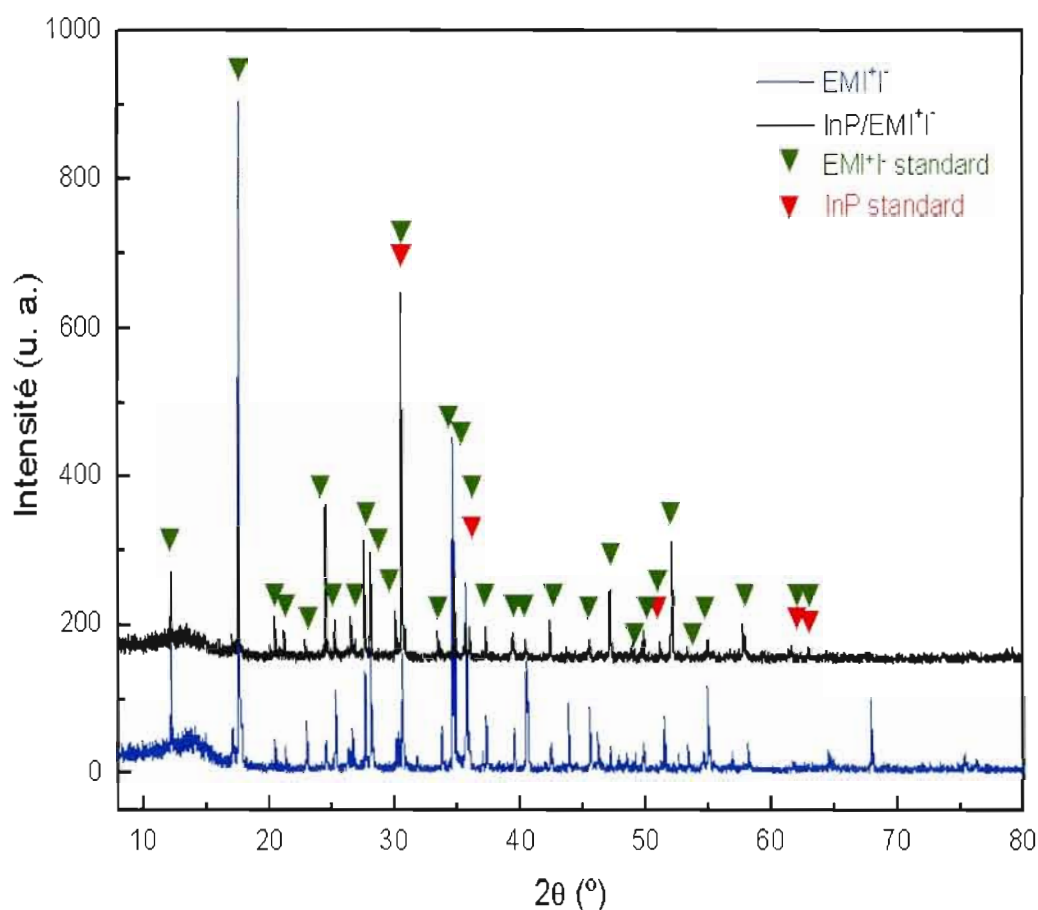


Figure 3.3 : Spectres DRX à 25°C des échantillons InP/EMI⁺I⁻ et EMI⁺I⁻ synthétisé sans l'InP. Les positions des pics relatifs à l'EMI⁺I⁻ standard et l'InP standard sont aussi indiquées.

Vingt-quatre pics associés à la phase cristalline EMI⁺I⁻ de structure monoclinique sont identifiés, d'intensité supérieure ou égale à 5%. Comme pour l'InP, nous observons un léger déplacement des angles 2θ vers des valeurs supérieures ou inférieures, mais surtout une différence au niveau des intensités des pics de diffraction de l'InP/EMI⁺I⁻ par rapport à ceux de l'EMI⁺I⁻ standard. Les angles de Bragg, les distances réticulaires et les intensités relatives tirés du diffractogramme de l'InP/EMI⁺I⁻ sont compilés au Tableau 3.5. Ces valeurs sont comparées avec celles des paramètres de l'EMI⁺I⁻ standard.

L'indexation du diffractogramme d'InP/EMI⁺I⁻ par rapport à l'EMI⁺I⁻ standard permet de faire l'analyse suivante : le pic (12-2), d'intensité relative 80% sur la fiche standard, est le pic le plus intense sur le diffractogramme enregistré, alors que le pic principal (112) apparaît sur le diffractogramme avec une intensité relative beaucoup moindre, soit 11%. De même que les pics (10-2), (110), (012), (11-2), (020), (21-2), (022), (202), (014), (220) et (310) qui apparaissent avec des intensités inférieures par rapport à celles du composé de référence. D'autre part, les pics (200), (312), (410) et (23-5) apparaissent avec des intensités supérieures à celles du composé standard. Ces plans, de même que le plan (12-2), présentent donc une orientation préférentielle dans cet échantillon. Ces différences dans les valeurs d'intensité relative peuvent être liées à la méthode de préparation de l'échantillon et/ou à la présence de l'InP qui pourrait influencer certains plans de diffraction de l'EMI⁺I⁻.

Par ailleurs, le Tableau 3.5 montre que les pics (100), (210), (300), (222), (302) et (31-6) présentent sensiblement les mêmes intensités relatives dans l'échantillon d'InP/EMI⁺I⁻ et dans le composé de référence. Il est important de noter que les pics de diffraction (12-2), (014), (410) et (23-5) de la phase EMI⁺I⁻ ont été déjà identifiés comme étant associés aux plans (111), (200), (220) et (311), respectivement, de la phase InP (voir la Figure 3.3 et le Tableau 3.3). Il apparaît difficile de distinguer sur le diffractogramme les pics de diffraction relatifs à l'InP de ceux du sel EMI⁺I⁻. De plus, il se pourrait qu'on n'arrive pas à bien détecter l'InP à cause de sa faible quantité. En effet, même si on considère que la réaction de formation de l'InP est totale, l'InP est toujours en faible proportion par rapport au sel organique EMI⁺I⁻, qui sert à contrôler l'agglomération des nanoparticules d'InP.

Tableau 3.5 : Identification des pics enregistrés sur le diffractogramme d'InP/EMI⁺I⁻ par rapport au composé EMI⁺I⁻ de référence

<i>(hkl)</i>	2θ observé (°)	d_{hkl} observée (Å)	Intensité relative observée (%)	2θ standard (°)	d_{hkl} standard (Å)	Intensité relative standard (%)
(100)*	12,21	8,44	24	12,22	8,49	25
(10-2) *	17,44	6,04	5	17,11	6,01	79
(110)*	17,48	5,89	37	17,60	5,84	65
(012) *	20,36	5,03	12	20,50	5,02	39
(11-2) *	21,14	4,88	8	21,20	4,86	30
(200)*	24,45	4,22	43	24,58	4,20	31
(020) *	25,27	4,09	12	25,40	4,06	33
(112)*	26,56	3,75	11	26,36	3,75	100
(210) *	27,55	3,74	33	27,77	3,72	30
(21-2) *	28,12	3,67	30	28,21	3,67	71
(022)*	30,11	3,43	13	30,21	3,38	24
(12-2)*	30,62	3,38	100	30,78	3,37	80
(202) *	33,39	3,10	7	33,47	3,10	13
(014) *	34,80	2,99	24	35,07	2,96	37
(220) *	35,44	2,91	9	35,68	2,91	19
(300) *	37,15	2,79	8	37,33	2,79	11
(310) *	39,29	2,65	7	39,53	2,64	14
(222) *	42,26	2,47	11	42,56	2,46	11
(302) *	45,45	2,31	6	45,34	2,32	6
(312) *	47,13	2,23	19	47,27	2,23	11
(133) *	49,70	2,12	8	49,90	2,12	11
(410)*	52,04	2,03	33	52,28	2,03	8
(31-6) *	54,96	1,93	6	54,70	1,94	7
(23-5) *	57,82	1,85	10	57,70	1,85	5

* Phase EMI⁺I⁻ : Structure monoclinique [61]

Ces résultats DRX, à eux seuls ne permettent donc pas d'affirmer ou d'infirmer la présence de cristallites d'InP dans l'échantillon synthétisé. D'autres techniques sont donc nécessaires pour mieux cerner les interprétations. Dans ce qui suit, l'hypothèse suivante sera vérifiée: il y a eu formation de larges cristallites d'InP, de taille d'environ 88 nm.

3.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage et analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie X

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir des renseignements concernant la forme et la taille des nanoparticules d'InP entourées par l'enveloppe du sel EMI^+T^- , à travers la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. A l'aide de l'analyse semi-quantitative de spectrométrie à dispersion d'énergie X (EDX), il a été possible de déterminer la composition chimique des nanoparticules observées, en utilisant un détecteur de rayons-X intégré au MEB. L'analyse a été réalisée sur des films minces de compositions PVP/InP/ EMI^+T^- et InP/ EMI^+T^- . Le dépôt de ces films sur des substrats de silicium se fait, soit par adsorption chimique via une solution de polymère poly(4-vinylpyridine) (PVP), sur lequel sont attachées des particules d'InP enrobées par le sel EMI^+T^- , soit par recristallisation directe du sel fondu EMI^+T^- contenant l'InP.

3.3.1 Film PVP/InP/ EMI^+T^-

La morphologie du film PVP/InP/ EMI^+T^- a été visualisée par MEB. La formation du film polymère sur un substrat de silicium a d'abord été examinée afin de contrôler l'uniformité du dépôt. Les Figures 3.4a, b et c montrent des microstructures par électrons secondaires du film PVP sur silicium avec différents grossissements (40 000×, 18 000× et 2 500×). Ces photos laissent apparaître des régions claires et des régions sombres qui pourraient correspondre,

respectivement, au polymère PVP et au silicium. À partir de la Figure 3.4a, qui est obtenue avec le plus gros grossissement (40 000×), on remarque que les régions claires se disposent sous forme d'îlots interreliés. Ce type de disposition correspond plus au dépôt du polymère qui ne se fait pas, dans ce cas, de façon très homogène sur le silicium (voir les Figures 3.4b et c).

La présence des îlots de polymère interreliés offre une surface apte à capter les nanoparticules d'InP piégées par les particules de sel EMI^+T^- . La largeur de ces îlots est inférieure ou égale à $0,25\ \mu\text{m}$. L'analyse par MEB n'a pas permis de déterminer l'épaisseur de la couche de polymère. Cette mesure sera effectuée en utilisant la technique de microscopie à force atomique.

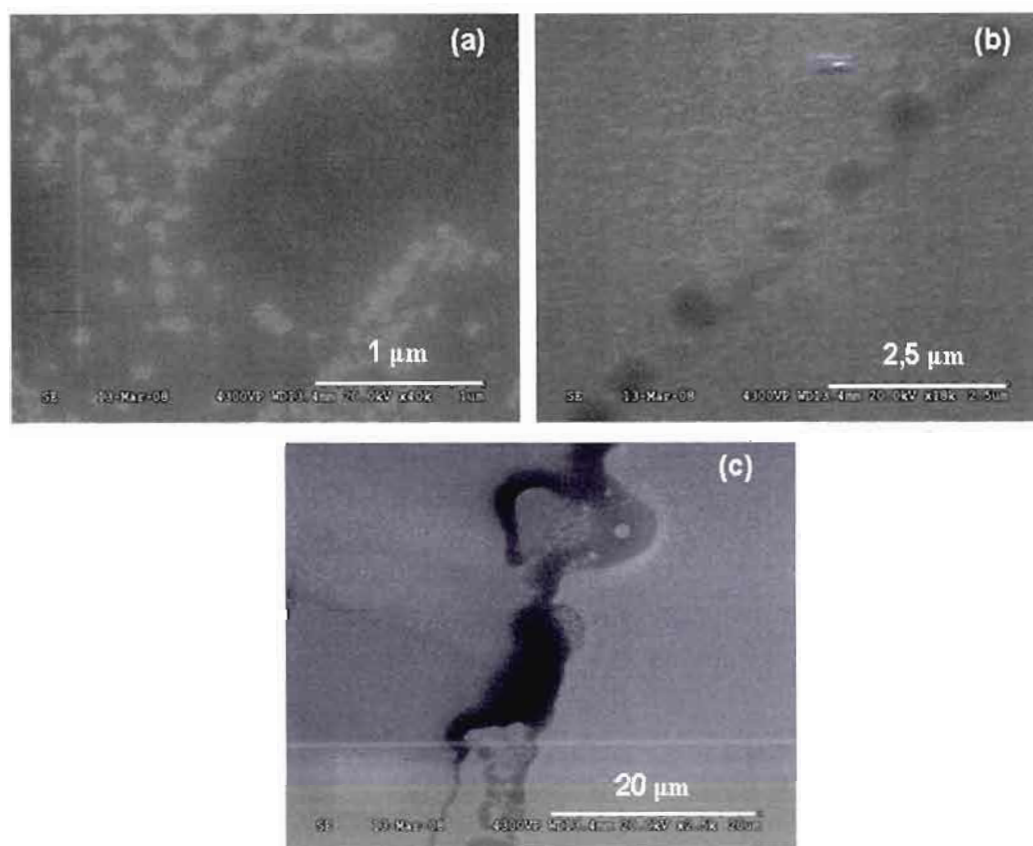


Figure 3.4 : Microstructures par électrons secondaires du film PVP sur un substrat de silicium: (a) Grossissement = 40 000×, (b) Grossissement=18 000× et (c) Grossissement = 2 500×.

Selon l'analyse EDX focalisée sur la région sombre (Fig. 3.5a), les deux espèces détectées sont constituées par le silicium comme élément majoritaire et le carbone comme élément minoritaire (Fig. 3.5b). Ceci suggère que le dépôt de PVP est très mince dans ces régions sombres, par rapport aux régions claires. Ces résultats peuvent être interprétés comme suit : soit que le dépôt du polymère n'est pas bien maîtrisé dans ces régions, soit que le faisceau d'électrons engendre une dégradation du film PVP lors de l'analyse. Dans les deux cas, il est possible de détecter une grande quantité de Si et une faible quantité de carbone.

La Figure 3.6 présente quatre micrographies MEB prises avec différents grossissements (900×, 2 500×, 3 500× et 18 000×) afin de visualiser la morphologie du film PVP/InP/EMI⁺T, et ainsi déterminer la taille et la forme des nanoparticules attachées à la surface du polymère PVP. Ces microstructures laissent apparaître des micro-bâtonnets d'une longueur de l'ordre 2,5 µm et des gouttelettes de forme plus ou moins sphérique, de tailles distinctes allant généralement de quelques micromètres à une dizaine de micromètres. Les plus grosses gouttelettes ont un diamètre juste inférieur à 50 µm; elles sont issues d'agglomérations de plusieurs micro-gouttelettes ou bâtonnets. L'étape de séchage du film PVP/InP/EMI⁺T semblerait avoir une importance sur l'agglomération des gouttelettes.

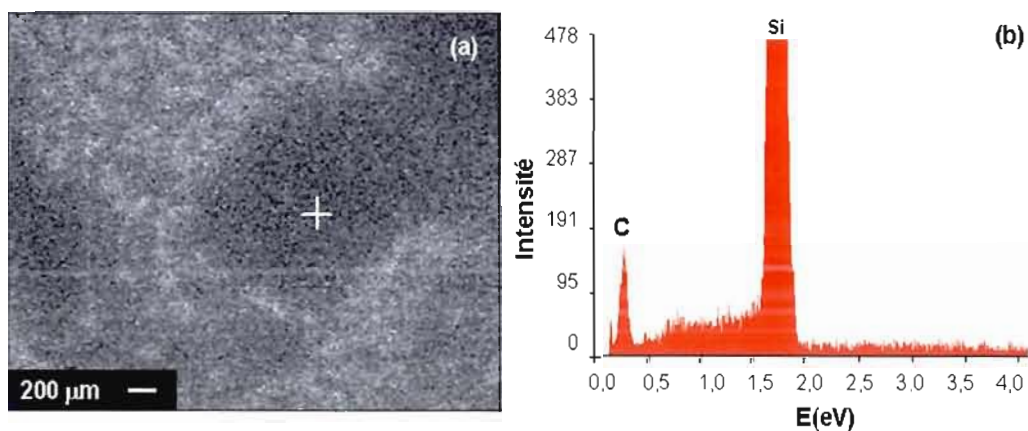


Figure 3.5 : (a) Microstructure par électrons secondaires, et (b) spectre EDX du film PVP sur un substrat de silicium.

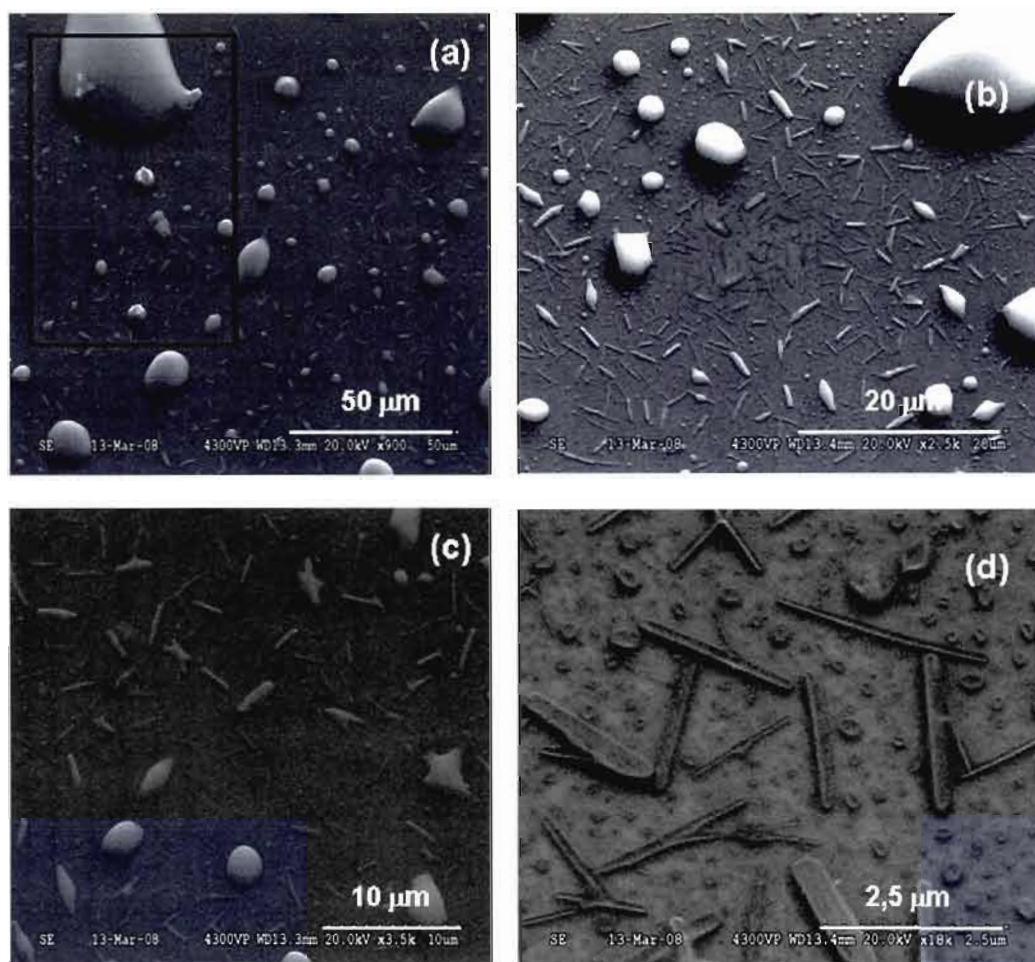


Figure 3.6 : Microstructures par électrons secondaires du film PVP/InP/EMI⁺I sur un substrat de silicium : (a) Grossissement = 900×, (b) Grossissement = 2 500×, (c) Grossissement = 3 500×, et (d) Grossissement = 18 000×.

Aussi, nous avons relevé sur la surface de quelques gouttelettes la présence de particules visibles (Fig.3.6a) qui ont des formes géométriques bien définies (triangle ou pyramide). La Figure 3.7 montre un zoom sur quelques gouttelettes contenant ces particules à la surface. Les particules observées sembleraient être des cristaux d'un diamètre de l'ordre de 2,5 μm et qui pourraient correspondre à l'InP.

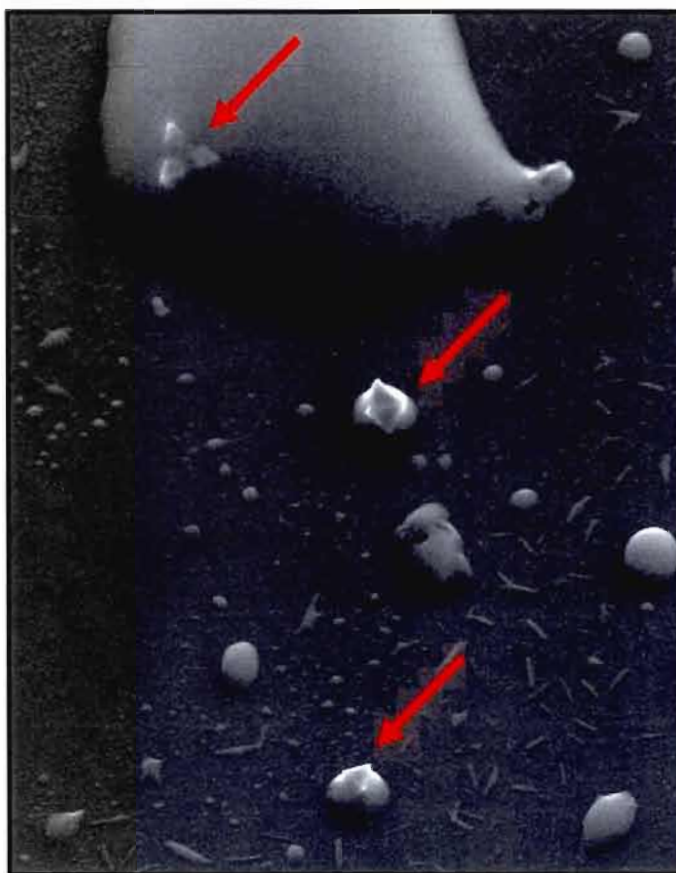


Figure 3.7 : Image MEB des particules piégées à la surface des gouttelettes (zoom sur la région en rectangle de la Figure 3.6a).

Afin de déterminer la nature chimique des différentes parties examinées (bâtonnets, gouttelettes et particules), une analyse semi-quantitative par EDX a été effectuée. Dans un premier temps, une analyse des bâtonnets a été testée. Cependant, cette analyse a été difficile à réaliser à cause de l'effet destructeur du faisceau d'électrons, puisque que ce dernier peut chauffer localement jusqu'à 200 °C. La Figure 3.6d illustre bien la dégradation du film sous l'effet du faisceau d'électrons énergétique: plus on s'approche de la surface des bâtonnets, plus ces derniers sont détruits (surfaces creusées). Ainsi les éléments d'intérêt sont perdus.

L'analyse EDX sur ces bâtonnets a tout de même permis d'avoir une évaluation de leurs éléments consécutifs. Les résultats présentés aux Figures 3.8b

et d montrent la présence de carbone et d'iode, deux éléments provenant du sel EMI^+I^- . Le silicium a été détecté majoritairement en raison de la proximité de la surface du substrat.

En deuxième lieu, les particules piégées à l'intérieur et/ou à la surface des gouttelettes ont été analysées. Les Figures 3.9a et b présentent deux microstructures obtenues par électrons secondaires des particules piégées dans les gouttelettes. Ces particules ont des formes en losange ou semi-sphériques dont les diamètres sont de $\approx 0,5 \mu\text{m}$ et $\approx 2,5 \mu\text{m}$, respectivement. Les dimensions de ces particules ne sont pas uniformes; cela pourrait être dû au phénomène d'agglomération des particules colloïdales. Ces dimensions obtenues par MEB (500 à 2500 nm) sont relativement supérieures à celles rapportées pour l'InP dans la littérature [66-68].

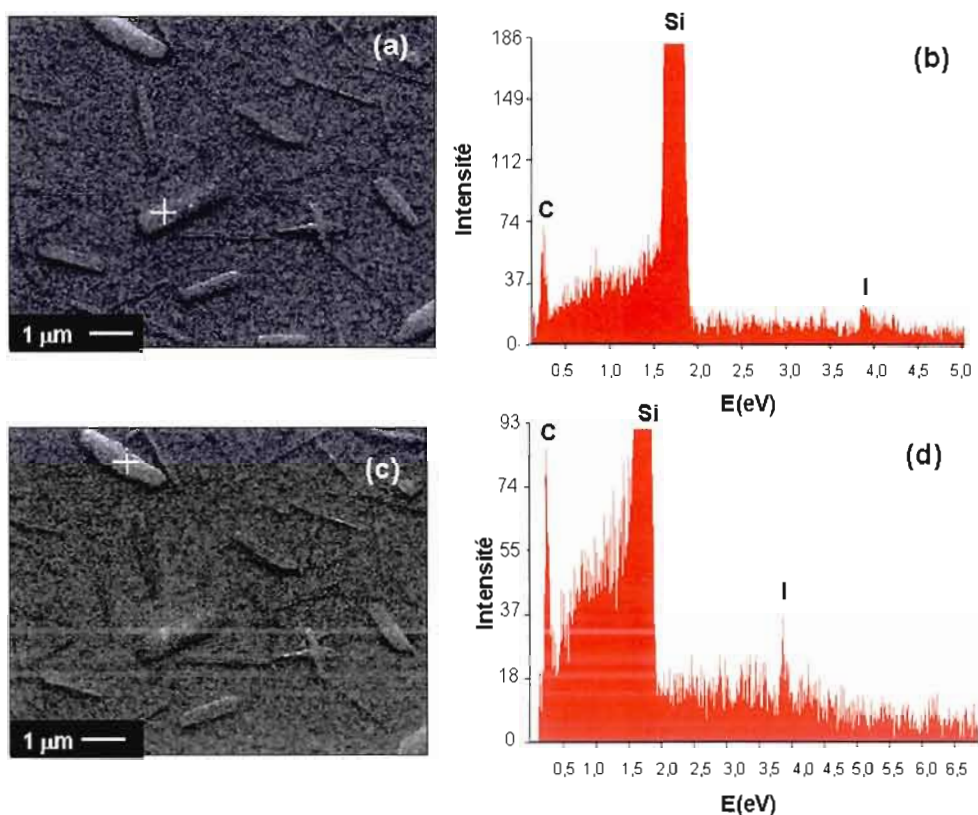


Figure 3.8 : (a) et (c) Microstructures par électrons secondaires, et (b) et (d) spectres EDX des bâtonnets analysés.

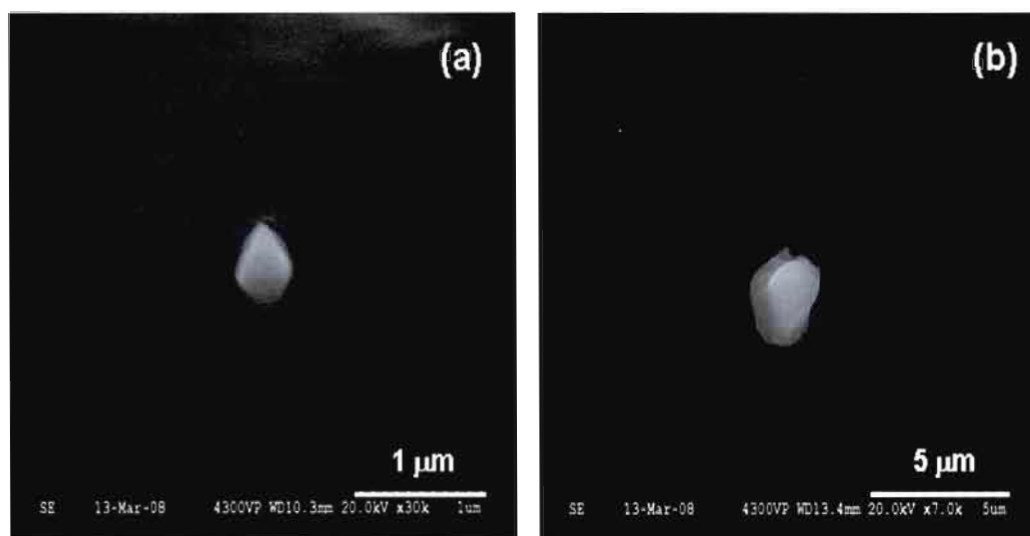


Figure 3.9 : Microstructures par électrons secondaires des particules piégées dans les gouttelettes : (a) Grossissement = 30 000× et (b) Grossissement = 7 000×.

Des analyses ont été effectuées sur ces particules afin de déterminer leur composition chimique. Tout d'abord, les Figures 3.10a et b présentent, respectivement, la micrographie d'une gouttelette et son spectre EDX. Ce spectre montre plusieurs pics dont l'aire est proportionnelle au pourcentage massique d'un élément présent en surface. Les résultats indiquent la présence du carbone, de l'azote, de l'iode et de l'oxygène (Tableau 3.6). Les trois premiers éléments peuvent provenir du sel EMI^+I^- . Cependant, le carbone et l'azote font aussi partie de la formule chimique du polymère PVP. Pour leur part, les Figures 3.11a et b illustrent, respectivement, la micrographie et le spectre EDX d'une particule piégée dans une gouttelette de sel. Cette particule a la forme d'un triangle de dimension d'environ 2 μm . On remarque que l'indium est détecté à 14,3 % atomique (Tableau 3.7); par contre, le phosphore ne semble pas présent. L'effet thermique du faisceau d'électrons pourrait expliquer cette absence de phosphore. En plus, de sa perte fort probable lors de la préparation du film $\text{InP/EMI}^+\text{I}^-$. Selon Shafer et Weiser [57], le phosphore s'oxyde facilement à l'air et les vapeurs d'oxydes formées sont très sensibles aux températures élevées (200 à 400 °C).

Pour cette raison, il est recommandé d'avoir un excès de phosphore par rapport à l'indium pour former de l'InP. En plus de l'indium, la présence de carbone, d'azote, d'iode et d'oxygène a été relevée. Ces éléments font partie de la composition du sel EMI^+I^- , à l'exception de l'oxygène qui est détecté à 26,2 % atomique (Tableau 3.7). Cet élément pourrait provenir d'une oxydation probable de l'indium (voir plus loin).

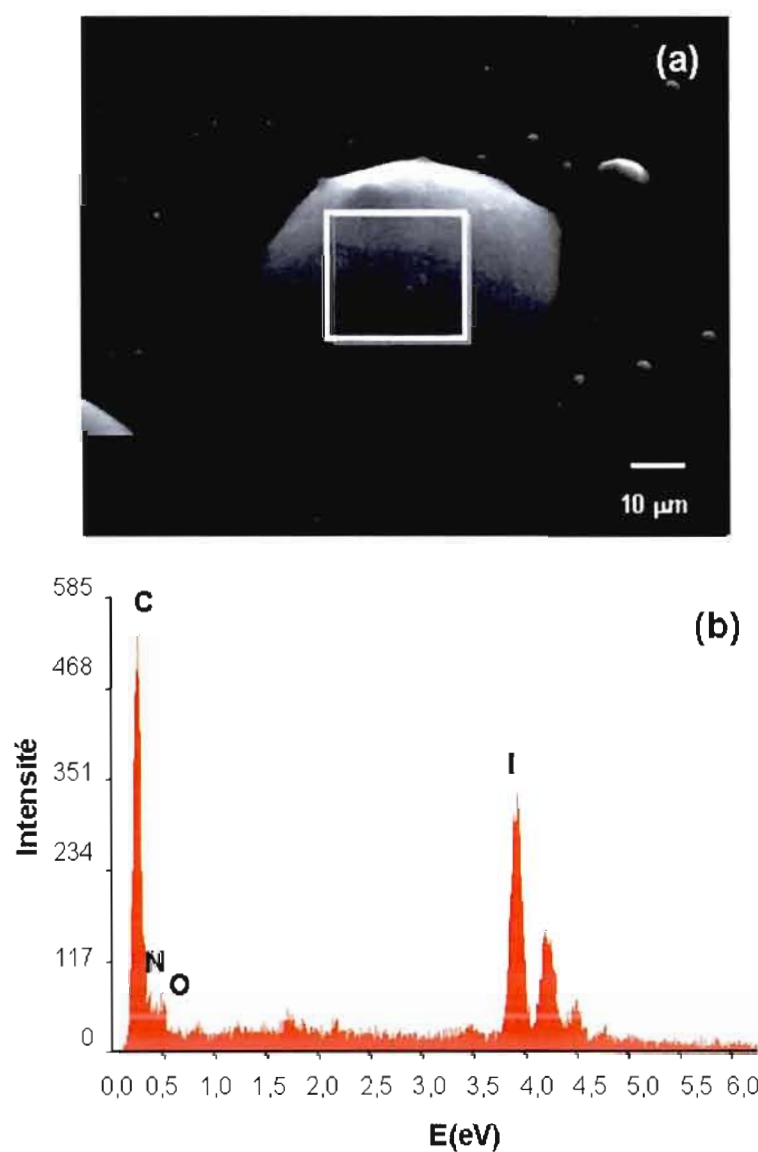


Figure 3.10 : (a) Microstructure par électrons secondaires, et (b) spectre EDX d'une gouttelette.

Donc, la particule originale pourrait être constituée d'InP, bien que l'analyse EDX indiquerait plutôt la présence de In_2O_3 (départ du phosphore et oxydation de l'indium). La difficulté de bien focaliser le faisceau sur la particule analysée expliquerait l'interférence de la matrice de sel. En effet, l'analyse EDX de la matrice contenant la particule (Figure 3.11c et d; Tableau 3.8) montre la présence de $\text{EMI}^+\Gamma^-$ (carbone, azote et iode).

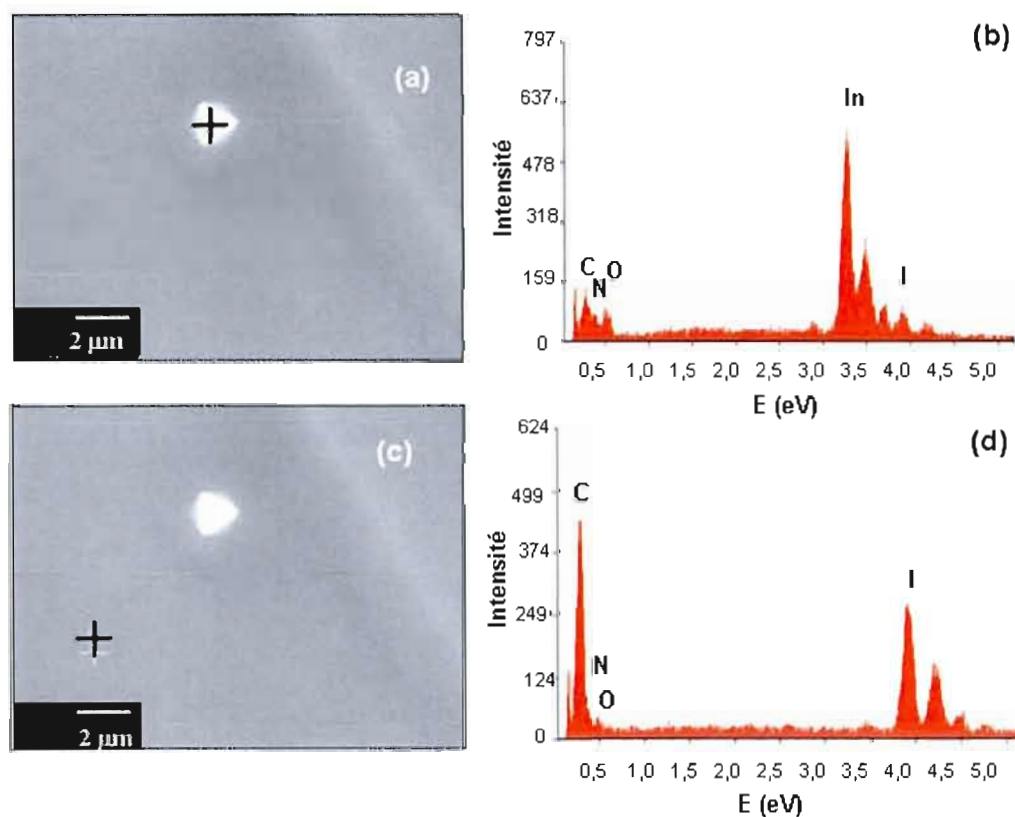


Figure 3.11 : Microstructures par électrons secondaires ((a) et (c)) et spectres EDX ((b) et (d)) d'une particule et de la matrice contenant la particule.

Tableau 3.6 : Résultats de l'analyse EDX d'une gouttelette

Élément	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C K	57,5	93,0
N K	18,2	23,1
O K	4,8	5,3
I L	41,6	6,4

Tableau 3.7: Résultats de l'analyse EDX d'une particule

Élément	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C K	14,5	36,2
N K	10,2	21,8
O K	14,0	26,2
In L	54,8	14,3
I L	6,4	1,5

Tableau 3.8: Résultats de l'analyse EDX de la matrice contenant la particule

Élément	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C K	45,3	69,3
N K	15,4	20,2
O K	4,4	5,1
I L	33,3	4,8

3.3.2 Film $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$

Les Figures 3.12a, b et c illustrent des microstructures par électrons rétrodiffusés d'un film $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ analysé à trois grossissements ($350\times$, $2\,000\times$ et $9\,000\times$). Ce film a été obtenu par recristallisation du sel fondu EMI^+I^- contenant les particules d' InP , sur une surface de silicium préalablement nettoyée. Il est à noter que ce film est plus concentré en InP et EMI^+I^- que celui discuté précédemment. On remarque que le film présente une surface rigide et compacte, ceci étant dû au phénomène de recristallisation du sel EMI^+I^- .

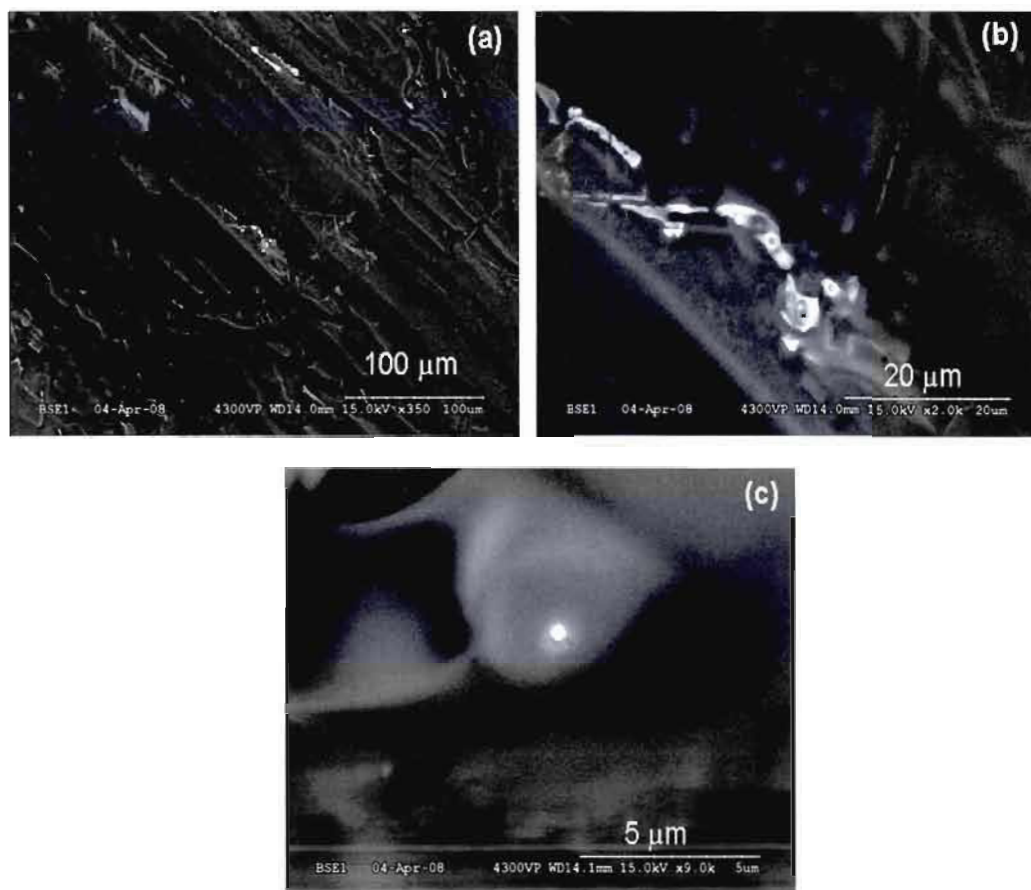


Figure 3.12 : Microstructures par électrons rétrodiffusés d'un film $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ obtenu par recristallisation sur un substrat de silicium : (a) Grossissement = $350\times$, (b) Grossissement = $2\,000\times$, et (c) Grossissement = $9\,000\times$.

La visualisation des particules d'InP qui devraient être piégées à l'intérieur du film a été explorée. La Figure 3.12c montre une particule de taille nanométrique (≈ 500 nm) qui pourrait correspondre à l'InP. L'analyse EDX de cette particule indique la présence d'indium et de phosphore avec un excès d'indium, le rapport atomique In/P étant de 1,6/1 (Tableau 3.9). L'analyse a aussi détecté la présence du carbone et de l'iode, ces deux éléments provenant du sel EMI^+I^- . Dans une étude similaire, Jun *et al.* [65] obtiennent des résultats comparables à ceux rapportés ici, avec un rapport atomique In/P de 0,7/1 indiquant un excès de phosphore par rapport à l'indium. Cet excès de phosphore a été attribué à l'utilisation de TOP (trioctyl phosphine) comme agent complexant servant à capter les nanoparticules d'InP, synthétisées par une autre méthode que celle décrite ici. Par ailleurs, Li *et al.* [69] obtiennent un rapport atomique In/P proche de 1; dans cette méthode, la TOPO (oxyde trioctyle phosphine) a été utilisée pour capter les nanoparticules d'InP.

Le Tableau 3.9 présente les résultats de l'analyse EDX. Il faut noter que l'indium et le phosphore sont détectés à de faibles pourcentages atomiques par rapport au carbone et à l'iode, ceci étant dû à leur faible concentration dans le sel EMI^+I^- .

Tableau 3.9 : Résultats de l'analyse EDX de la particule observée dans le film InP/ EMI^+I^- de la Figure 3.12c

Élément	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C K	18,2	68,6
P K	1,8	2,6
In L	10,7	4,2
I L	69,2	24,6

3.4 Caractérisation par microscopie à force atomique

Afin de visualiser les particules d'InP de tailles nanométriques, la microscopie à force atomique qui, grâce à sa sonde, permet un balayage de la surface analysée a été employée. De plus, il est possible de déterminer la morphologie du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ et d'autres paramètres utiles tels que la rugosité, la largeur et la hauteur des grains. Pour ce qui est de la préparation des films PVP/InP/EMI⁺I⁻, la déposition se fait comme indiqué précédemment pour les analyses MEB, par adsorption chimique. Cette technique présente les mêmes avantages que ceux de la technique de tournette ou de tirage: la simplicité, la reproductibilité et la fiabilité. Et surtout, elle permet d'avoir des dépôts de polymère et de nanoparticules uniformes sur divers substrats (silicium, verre-ITO, etc.).

3.4.1 Film PVP

La Figure 3.13 présente l'image AFM caractérisant le dépôt du polymère PVP sur un substrat de silicium. La morphologie du film est plus ou moins homogène, faisant apparaître des îlots plats de 6 nm de hauteur environ; cette valeur de profondeur du dépôt indique qu'il s'agit d'un film très mince. Les zones de couleurs claires sont larges et très minces. Ce sont les zones où la déposition de polymère n'a pas bien été maîtrisée. Ces îlots ont été déjà observés par MEB (Fig. 3.4a). En plus de leurs dimensions, l'AFM permet de déterminer le facteur de rugosité moyen (Rms) du film; une valeur de 3,2 nm est obtenue. Ces îlots de polymère PVP sont plus ou moins interconnectés, ce qui offre une surface apte à faire l'attachement de nanoparticules. Ce type d'îlots de polymère a déjà été observé dans des travaux tirés de la littérature, sur le film poly(styrène) sur silicium [70-71].

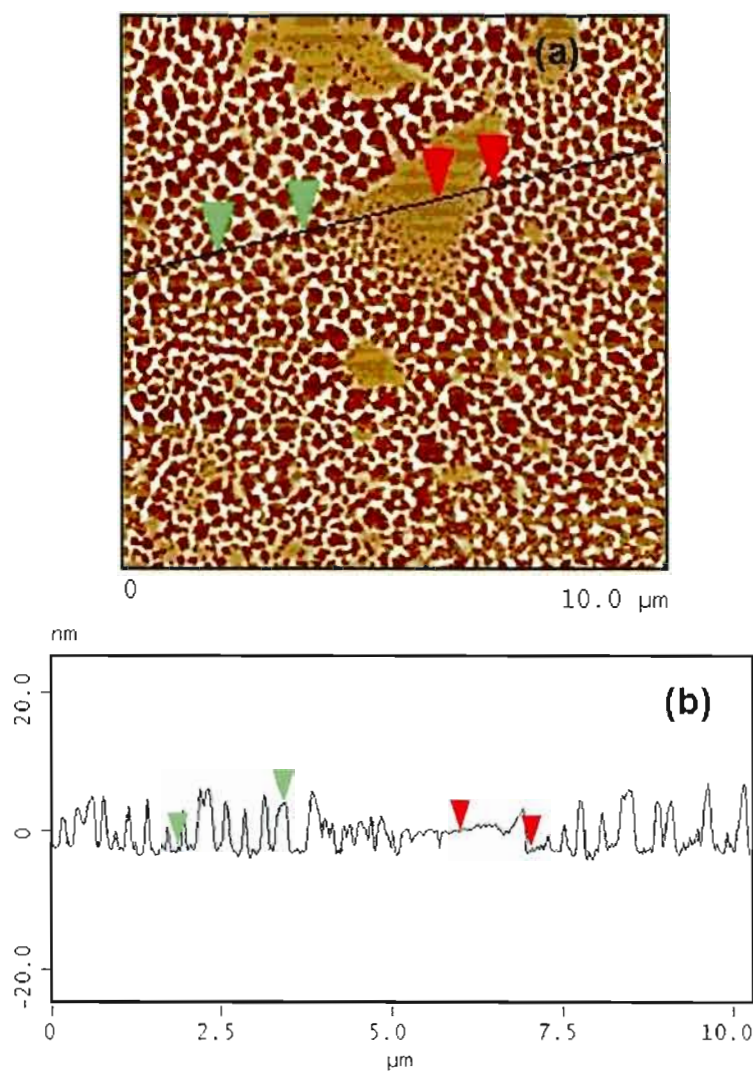


Figure 3.13 : (a) Image AFM et (b) analyse de section du film PVP sur Si.

3.4.2 Film PVP/ $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$

La Figure 3.14a et b montre l'image AFM avec deux contrastes différents d'un film PVP/ $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ préparé par adsorption chimique via la solution de PVP/éthanol et d' $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ /acétonitrile. On peut remarquer la présence d'agrégats de sel EMI^+I^- de forme allongée ou semi-sphérique, distancés; la hauteur de ces amas est de 13 nm (Fig. 3.14c). Cette hauteur est supérieure à celle

du polymère PVP. À la surface de ces amas, on note la présence de grains piégés d'un diamètre de l'ordre de centaines de nanomètres. Les mêmes constats d'observations ont été réalisés précédemment à l'aide du MEB (Fig. 3.9a).

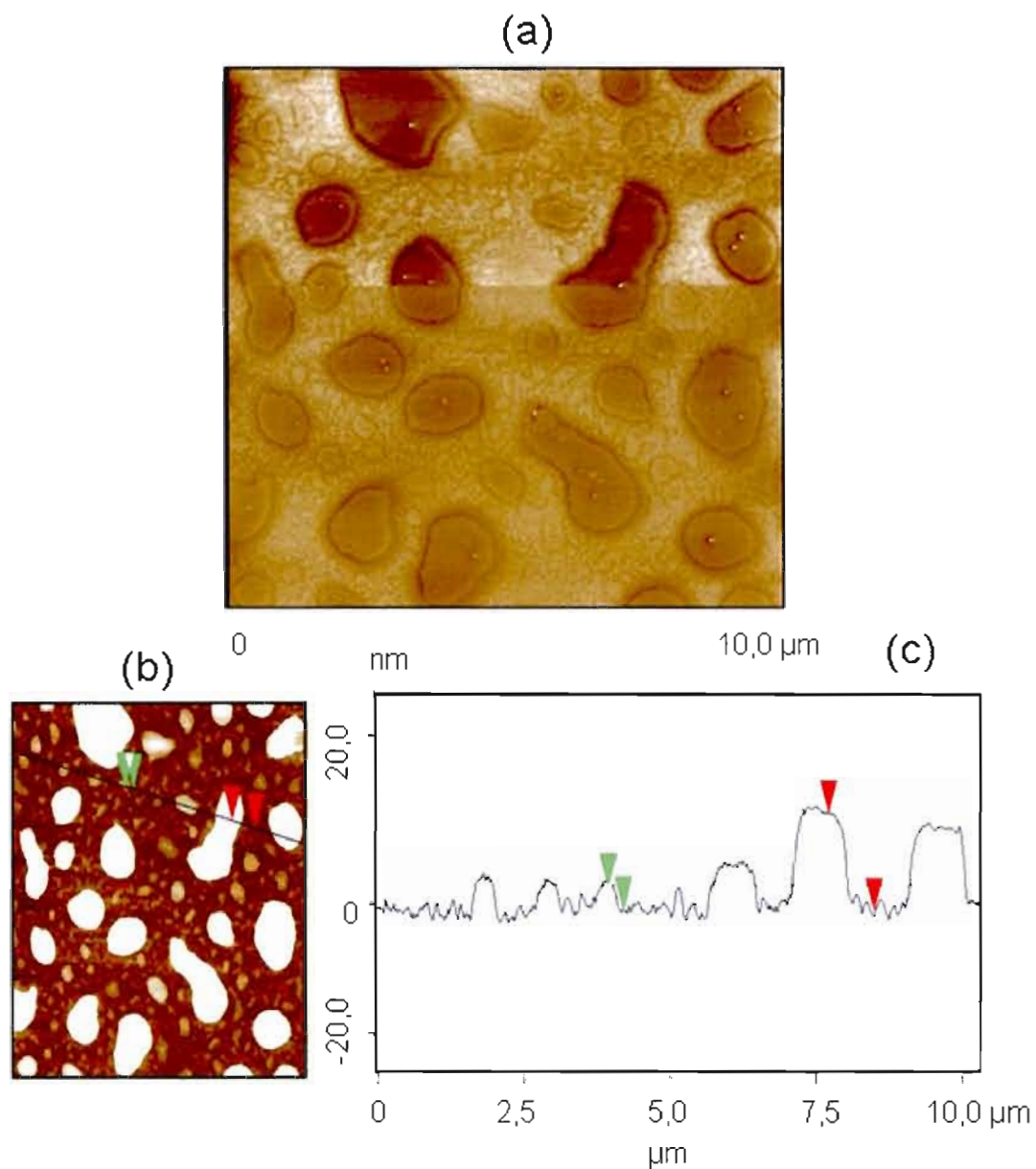


Figure 3.14 : (a) et (b) Images AFM avec deux contrastes différents du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ sur silicium, (b) analyse de section du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ sur silicium.

L'image AFM de la Figure 3.15 révèle la présence de grains plus fins avec des largeurs diverses, allant de quelques nanomètres jusqu'à des dizaines de nanomètres. Des études précédentes en microscopie électronique à balayage ont permis d'obtenir des résultats similaires par rapport à la présence de grandes et petites particules (Fig. 3.9). Les dimensions déterminées par AFM sont cependant beaucoup plus petites que celles obtenues par MEB (≥ 500 nm). Aussi, l'image AFM de la Figure 3.15 laisse apparaître des grains agglomérés, ce qui explique leur large dimension. Néanmoins, il existe des grains isolés dont la taille moyenne est ≈ 4 nm.

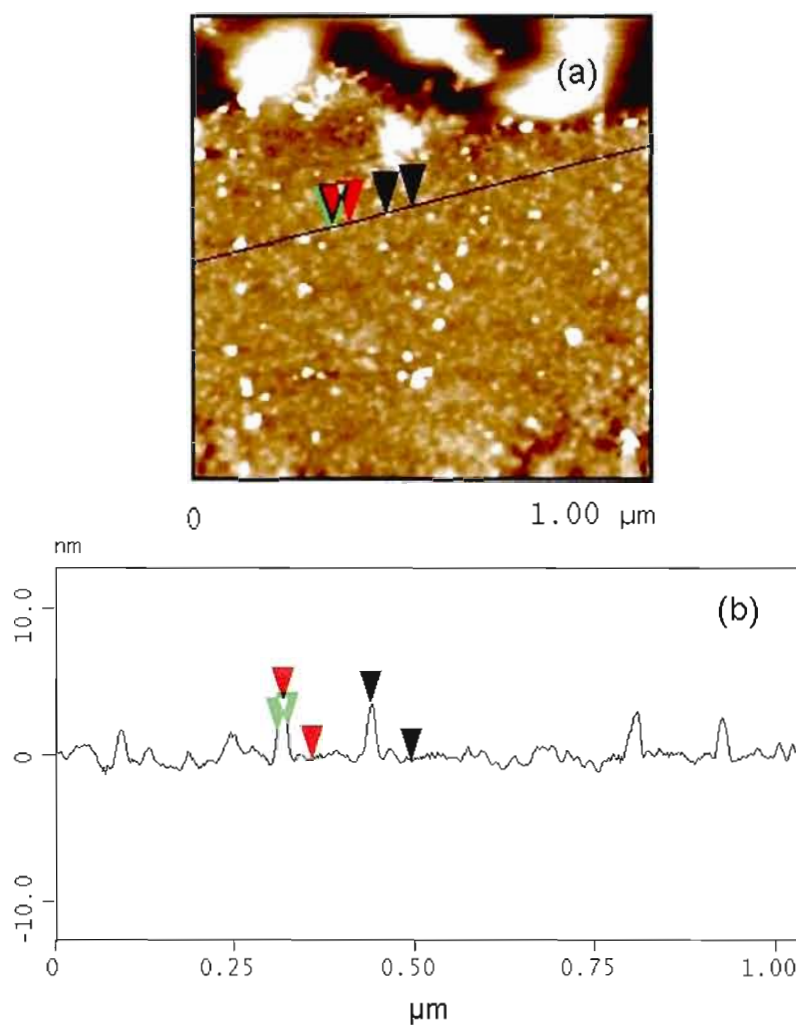


Figure 3.15 : (a) Image AFM et (b) analyse de section du film PVP/InP/EMI⁺T sur silicium.

3.5 Caractérisation par spectroscopie du photoélectron-X

La spectroscopie du photoélectron-X (XPS) a permis d'identifier la nature chimique des espèces présentes à la surface du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ et de déterminer leur état d'oxydation. Plus particulièrement important à déterminer est l'état d'oxydation de l'indium et du phosphore.

3.5.1 Échantillon PVP/InP/EMI⁺I⁻

La Figure 3.16 montre le spectre XPS (survol) du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ préparé par adsorption chimique et séché sous vide à 120 °C. Ce spectre est obtenu en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1 200 eV en énergie de liaison.

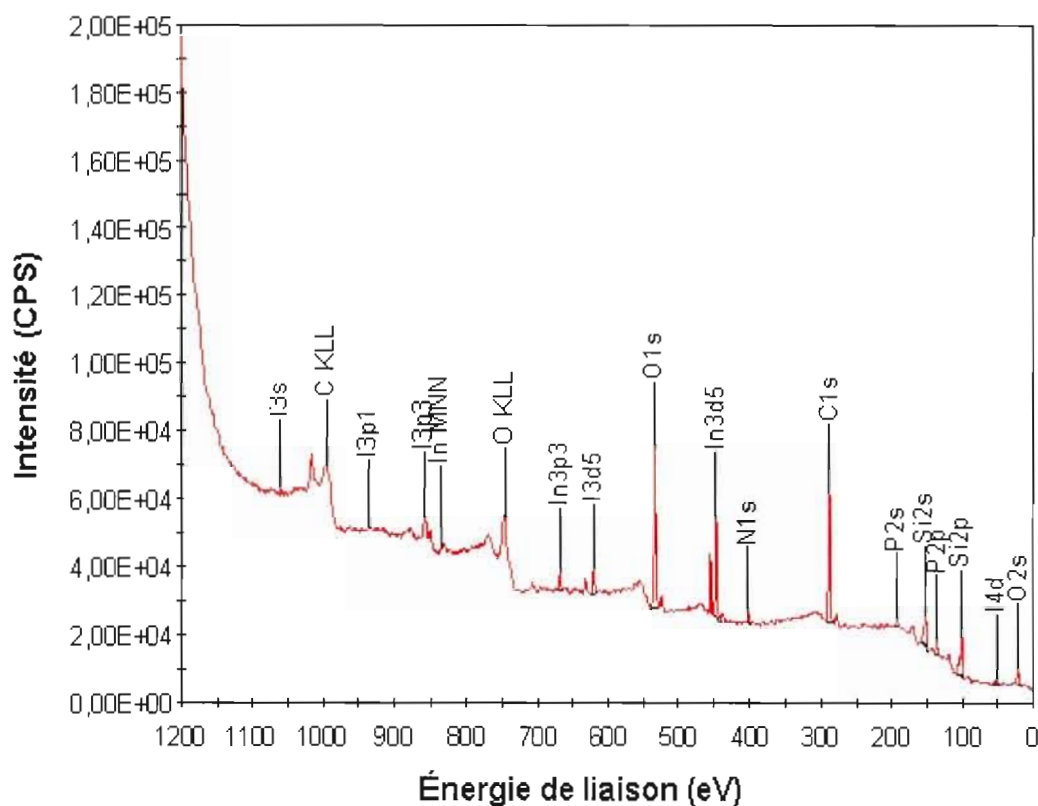


Figure 3.16 : Spectre XPS survol du film PVP/InP/EMI⁺I⁻.

À chaque pic enregistré correspond une énergie de liaison qui est propre à une espèce donnée. Les pics principaux des éléments présents en surface du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ sont donnés par ordre d'énergie décroissante, comme suit : I 3d5, O 1s, In 3d5, N 1s, C 1s, P 2p et Si 2p. L'analyse quantitative du spectre survol a permis d'avoir des renseignements concernant l'énergie de liaison, l'aire sous le pic et le pourcentage atomique des différents éléments détectés; le Tableau 3.10 résume ces données XPS. Le pourcentage atomique d'un élément est donné par la somme des aires des pics correspondant à cet élément, divisée par son facteur relatif de sensibilité (R.S.F.).

Ces résultats montrent que l'oxygène est présent en quantité importante (28,8 At %), tout comme le carbone (45,5 At %). Sa provenance pourrait être reliée à l'oxydation de l'InP lors de la préparation du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ dans l'éthanol et dans l'acétonitrile, qui est suivie d'un séchage à 120 °C (voir les détails de la préparation de ce film à la section 2.5).

Tableau 3.10 : Analyse quantitative du spectre survol de l'échantillon PVP/InP/EMI⁺I⁻

Élément	Énergie de liaison (eV)	Aire sous le pic (CPS.eV)	Pourcentage atomique (%)
I 3d5	621,0	22 515	0,5
O 1s	533,5	142 644	28,8
In 3d5	446,9	76 320	2,4
N 1s	401,80	11 938	3,4
C 1s	287,0	102 529	45,5
Si 2p	101,3	45 288	16,8
P 2p	135,5	9 731	2,5

Selon Jasinski *et al.* [72], les nanoparticules d'InP s'oxydent facilement en contact avec l'atmosphère ambiante et entraînera la formation d'oxyde d'indium. Le carbone et l'azote proviennent du sel EMI^+I^- (l'iodure de 1-éthyle 3-méthylimidazole, Figure 2.4) et/ou du polymère PVP (poly(4-vinylpyridine), Figure 2.8). Aussi le carbone pourrait provenir des impuretés présentes dans l'atmosphère. Pour ce qui est de l'iode qui ne peut provenir que du sel EMI^+I^- , il a été détecté en faible pourcentage atomique (0,5 At %). L'indium et le phosphore sont les deux éléments qui constituent l'InP; ils apparaissent à des pourcentages atomiques comparables de 2,4 At% et 2,5 At%, respectivement. Enfin, le silicium provient du substrat.

La déconvolution des spectres XPS a été effectuée pour les éléments suivants : carbone, oxygène, azote, indium et phosphore; tous les pics ont été calibrés par rapport à la position du carbone C 1s à 285,0 eV. Les Figures 3.17 et 3.18 présentent les spectres déconvolués du carbone, de l'oxygène et de l'azote. Les déplacements chimiques d'un pic aident à identifier les atomes liés à l'élément analysé et parfois ses états d'oxydation.

Le spectre XPS déconvolué du carbone (C 1s) montre trois pics situés à 285,0 eV, 286,2 eV et 287,2 eV (Fig. 3.17a). Le pic le plus intense, localisé à 285,0 eV, est attribué au graphite (impureté naturelle), ainsi qu'à la liaison C-C [73], présente notamment dans la structure chimique du sel EMI^+I^- et du polymère PVP. Le pic situé à une énergie de 286,2 eV serait relié à la liaison C-O [73] (groupe $-\text{CH}_2\text{O}-$) pouvant provenir de l'éthanol employé par la déposition du PVP sur le substrat de silicium; la valeur théorique est de 286,3 eV. Enfin, le pic le moins intense, observé à 287,2 eV, est attribué au carbone lié à l'azote [73]. Cette liaison se trouve également dans la structure chimique du sel EMI^+I^- et du PVP.

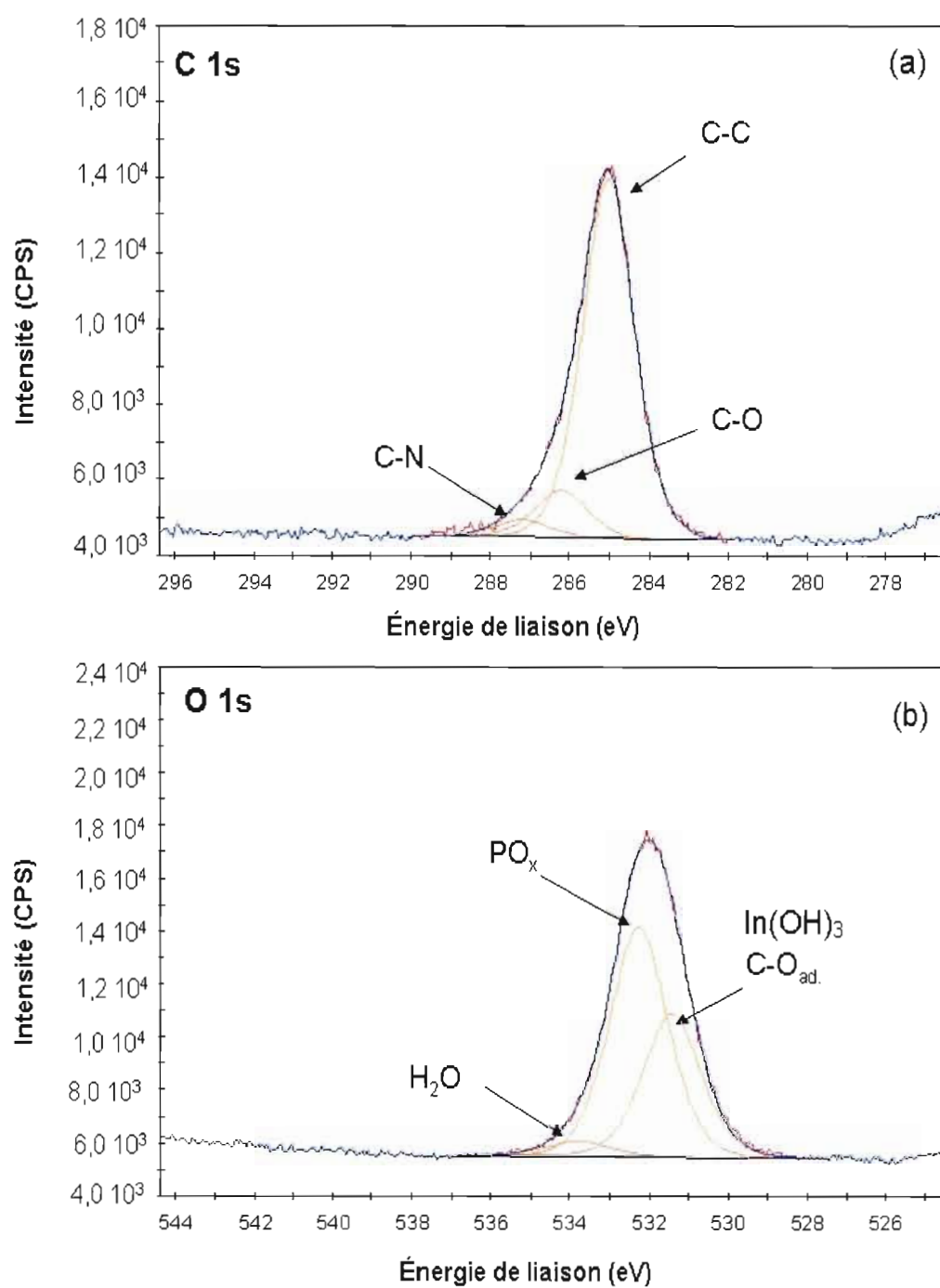


Figure 3.17 : Spectres XPS déconvolués (a) du carbone (C 1s) et (b) de l'oxygène (O 1s) pour le film PVP/InP/EMI⁺I⁻.

Le spectre XPS déconvolué de l'oxygène (O 1s) montre trois pics (Fig. 3.17b). Le pic situé à 531,7 eV pourrait être associé à la présence de C-O_{ad} provenant de la dissociation de l'éthanol lors de la préparation du film PVP/InP/EMI⁺I⁻ à 120 °C [74], ou encore à la formation de In(OH)₃ en surface (531,8 eV) [73]. Un second pic situé, à 532,6 eV, d'intensité supérieure au premier, pourrait correspondre au groupement oxyde de phosphore (PO_x) [73] qui apparaît lors de la réaction d'oxydation de l'InP. Quant au pic observé à 533,8 eV, de très faible intensité, il serait attribué à la présence de molécules d'eau en surface [75].

Le spectre XPS déconvolué de l'azote (N 1s) montre deux pics de faible intensité (Fig. 3.18). Celui localisé à 399,7 eV serait associé à la liaison N-C (matrice organique) provenant très certainement du sel EMI⁺I⁻ et/ou du PVP [73].

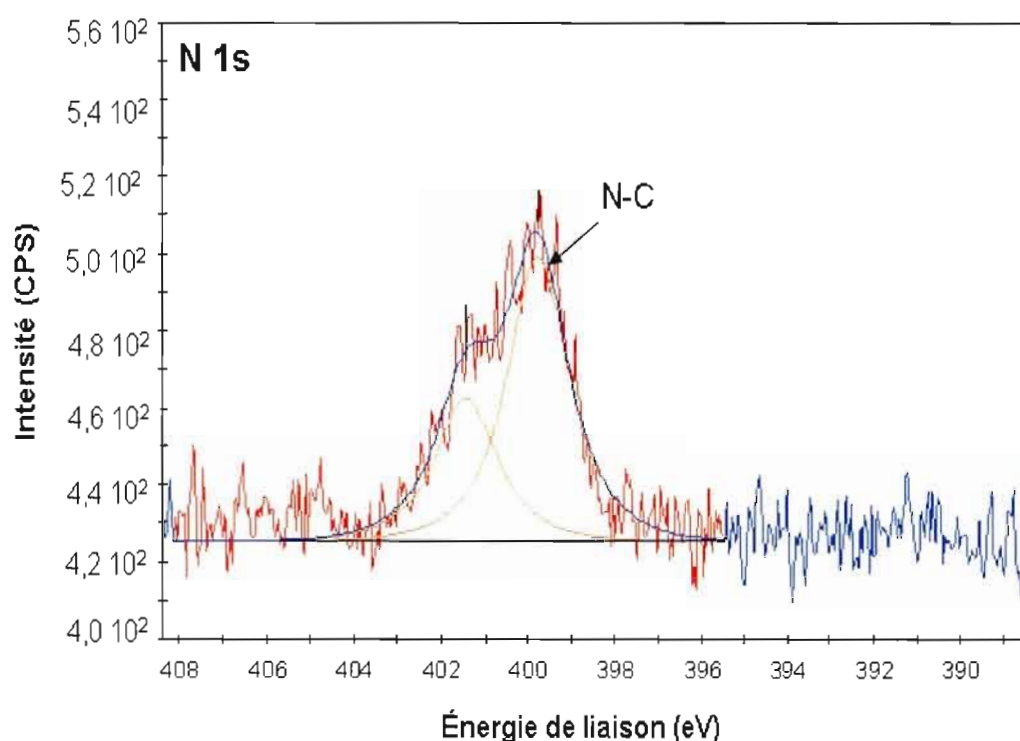


Figure 3.18: Spectre XPS déconvolué de l'azote (N 1s) pour le film PVP/InP/EMI⁺I⁻.

La Figure 3.19 présente les spectres XPS déconvolués de l'indium (a) et du phosphore (b). Le spectre de l'indium possède deux bandes situées à des énergies de liaison différentes, soit 453,1 et 445,5 eV. Cette différence de 7,6 eV est très près de la valeur théorique de 7,5 eV [73]. Ces bandes correspondent à deux orbitales atomiques différentes, $\text{In } 3d_{3/2}$ et $\text{In } 3d_{5/2}$, respectivement. Les données rapportées dans la littérature correspondent à la bande principale $3d_{5/2}$ avec des valeurs d'énergie situées entre 444,7 et 445,6 eV [43, 76]. Ces données sont en excellent accord avec les résultats présentés ici (444,8 eV et 445,5 eV). À ces valeurs d'énergie, l'indium est dans l'état d'oxydation III. Le faible pic observé à 444,8 eV pourrait être associé à l'InP (444,6 eV selon la littérature) alors que le pic plus intense à 445,5 eV suggère la formation d'une liaison entre l'indium et l'oxygène, soit $\text{In}(\text{OH})_3$ (445,0 eV selon la littérature [76] et/ou In_2O_3 (pouvant aller jusqu'à 444,9 eV selon la littérature [76]. L'oxydation de l'InP à l'atmosphère ambiante ou lors d'un contact avec l'éthanol pourrait expliquer ces résultats. Rappelons que la présence de $\text{In}(\text{OH})_3$ en surface a été mise en évidence par le spectre XPS de l'O 1s (Fig. 3.17b).

Le spectre XPS déconvolué du phosphore présente une bande qui peut être déconvolué en deux composantes principales (Fig. 3.19b). Ces composantes correspondent à deux orbitales atomiques, $\text{P } 2p_{1/2}$ et $\text{P } 2p_{3/2}$, situées respectivement à 134,33 et 133,49 eV. La différence de 0,84 eV est en parfait accord avec les données de la littérature [73]. Dans ce travail, la caractérisation est faite par rapport à l'orbitale principale $\text{P } 2p_{3/2}$. À une énergie de liaison de 133,49 eV, le phosphore est dans sa forme oxydée (liaison P-O). Ce résultat est en parfait accord avec les valeurs tirées de la littérature (133,4 eV) [73]. Par ailleurs, deux pics de faible intensité sont observés à 131,96 et 131,12 eV, toujours avec une différence de 0,84 eV; le pic situé à 131,12 eV correspond à l'orbitale $\text{P } 2p_{3/2}$.

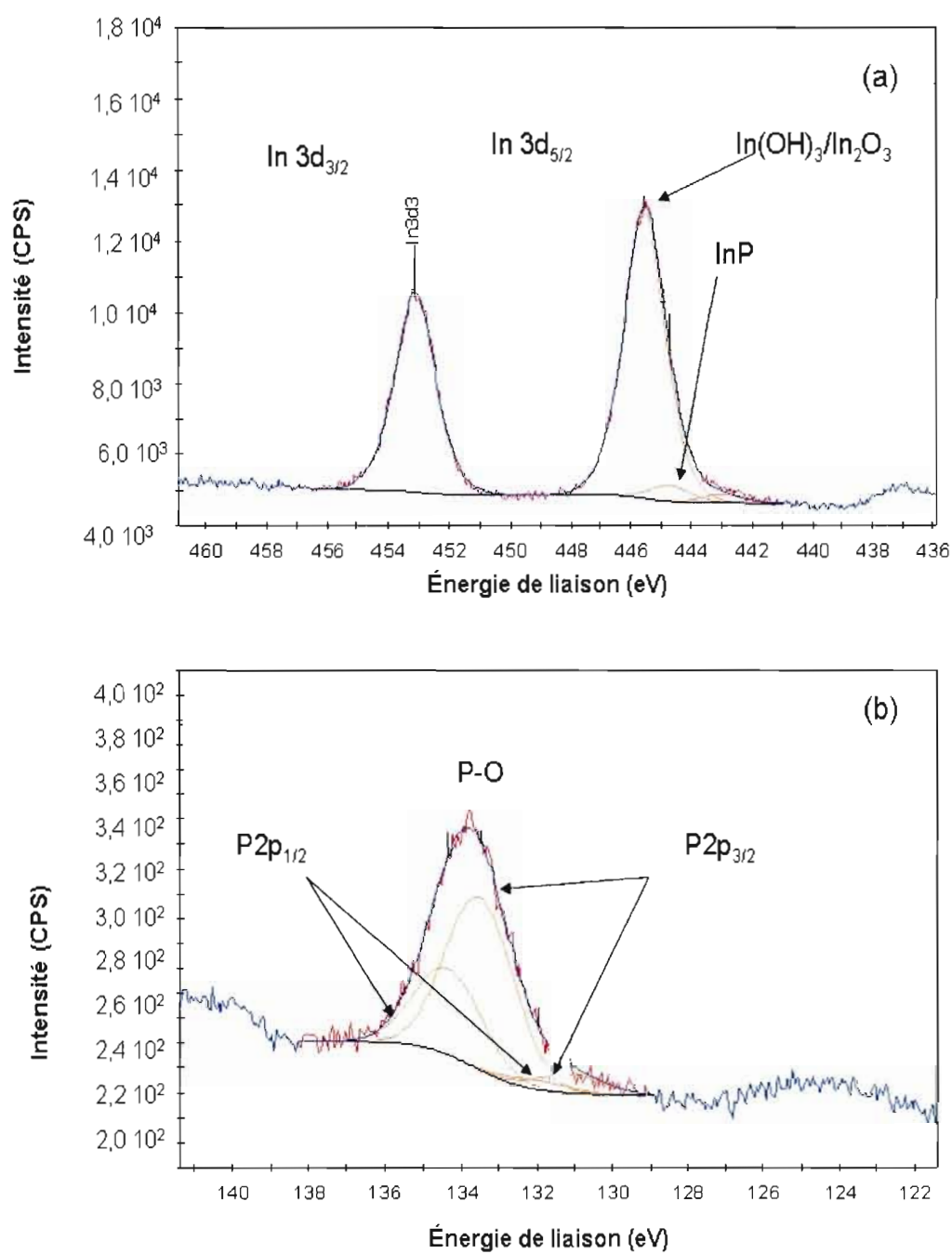


Figure 3.19 : Spectres XPS déconvolués (a) de l'indium et (b) du phosphore pour le film PVP/InP/EMI⁺I⁻.

D'après Lucey *et al* [76], le phosphore P 2p provenant de l'InP apparaît à des valeurs d'énergie moins élevées, de l'ordre de 128,6 à 130,4 eV. L'analyse quantitative obtenue à partir des spectres XPS déconvolués de l'indium et du phosphore a permis d'obtenir le rapport atomique In/P, qui est de l'ordre de 1,6/1. Ce rapport indique qu'il y a un excès d'indium par rapport au phosphore. Le Tableau 3.11 présente les énergies de liaison, l'attribution des pics et les pourcentages atomiques relatifs à l'échantillon PVP/InP/EMI⁺I⁻.

Tableau 3.11: Analyse quantitative haute résolution du spectre XPS de films PVP/InP/EMI⁺I⁻ avec un temps d'immersion de 10 minutes

Orbitale	Énergie de liaison (eV)	Aire sous le pic (CPS.eV)	pourcentage atomique (%)	Attribution
C 1s	285,0	16 192	45,1	C-C : graphite; EMI ⁺ I ⁻ ; PVP
C 1s	286,2	2 092	5,8	C-O: éthanol
C 1s	287,2	718	2,0	C-N: EMI ⁺ I ⁻ ; PVP
O 1s	531,4	10 276	12,5	C-O _{ad.} : éthanol ; O-H : In(OH) ₃
O 1s	532,3	16 500	20,2	P-O : PO _x
O 1s	533,8	1 100	1,4	O-H: H ₂ O
N 1s	399,9	1 520	2,7	N-C (matrice organique) : EMI ⁺ I ⁻ ; PVP
N 1s	401,2	759	1,3	-
In 3d _{5/2}	444,8	14 560	2,8	In≡P : InP
	445,5			In-O : In ₂ O ₃ ; In(OH) ₃
In 3d _{3/2}	453,1	9 806	1,9	-
P 2p _{3/2}	131,1	156	0,3	-
P 2p _{3/2}	133,5	1 558	2,6	P-O : PO _x

3.6 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire

Les produits synthétisés contenant l'InP ont été caractérisés par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et du phosphore (RMN ^{31}P). Les analyses ont été faites à température ambiante sur des solutions préparées à partir de l'InP/EMI $^+\text{I}^-$, l'InP/TOPO/EMI $^+\text{I}^-$ et du précurseur de l'InP/TOPO dans le solvant DMSO- d_6 . Dans la littérature, on trouve peu d'études qui traitent de la caractérisation par RMN de nanoparticules d'InP à effet quantique "quantum dots". Une étude en RMN ^{31}P a été toutefois effectuée sur un échantillon d'InP/TOPO solide [77].

3.6.1 RMN ^1H

La Figure 3.20a présente le spectre RMN- ^1H de l'échantillon InP/EMI $^+\text{I}^-$ dans le DMSO- d_6 ; les spectres RMN- ^1H du précurseur d'InP/TOPO ou d'InP/TOPO/EMI $^+\text{I}^-$ sont complexes à identifier à cause de l'interférence entre les pics de protons.

Ce spectre fait apparaître un mélange de produits réactionnels, constitué par les traces de N-méthylimidazole (NMI) et de l'iodure d'éthylméthylimidazole (EMI $^+\text{I}^-$), et aussi les traces du solvant DMSO- d_6 . Le spectre ne montre pas les protons associés à la tris(tri-méthylsilyl) phosphine ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$) ou au chlorure de tris(tri-méthylsilyl) (ClSiMe_3), ou encore à l'iodure d'éthane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$). Ceci suggère que les réactifs ont été consommés et que la réaction s'est bien déroulée.

Les signaux relatifs au composé NMI sont faibles à cause de la petite quantité de NMI qui n'a pas réagi avec le $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ pour former l'EMI $^+\text{I}^-$. Il y a trois signaux protons observés à 7.64, 7.56 et 7.06 ppm ; ces protons sont liés au noyau imidazole. Un autre signal correspond au méthyle (CH_3) lié à l'azote. Ces résultats sont comparables avec les données de la fiche SDBS- ^1H NMR pour l-méthylimidazole. L'iodure d'éthylméthylimidazole (EMI $^+\text{I}^-$) présente au total

11 protons; le spectre RMN- ^1H manifeste six signaux où chaque signal se présente sous forme d'un singulet, triplet ou quadruplet. La valeur déterminée de la constante de couplage est de l'ordre de 7.4 Hz. D'autre part, les protons liés au cation imidazolium sortent très décalés par rapport aux protons du NMI, parce que la structure du noyau imidazole a changé.

Les résultats RMN- ^1H de l'échantillon $\text{InP/EMI}^+\text{I}^-$ sont présentés comme suit:

Produit 1 : NMI (N-méthylimidazole)

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , δ/ppm) : 7.64 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.06 (s, 1H) protons du noyau imidazole ; 3.59 (s, 3H)

Produit 2 : EMI^+I^- (l'iodure d'éthylméthylimidazolium)

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , δ/ppm) : 1.36 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz) ; 3.79 (s, 3H) ; 4.12 (q, 2H, $J=7.4$ Hz) ; 9.07 (s, 1H) ; 7.73 (s, 1H) ; 7.65 (s, 1H) protons de l'hétérocycle imidazole

Produit 3 : Solvant DMSO-d_6 ((diméthylsulfoxyde)- d_6)

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , δ/ppm) : 2.45 protons du solvant ; 3.27 protons de H_2O (Eau contenue dans le DMSO-d_6)

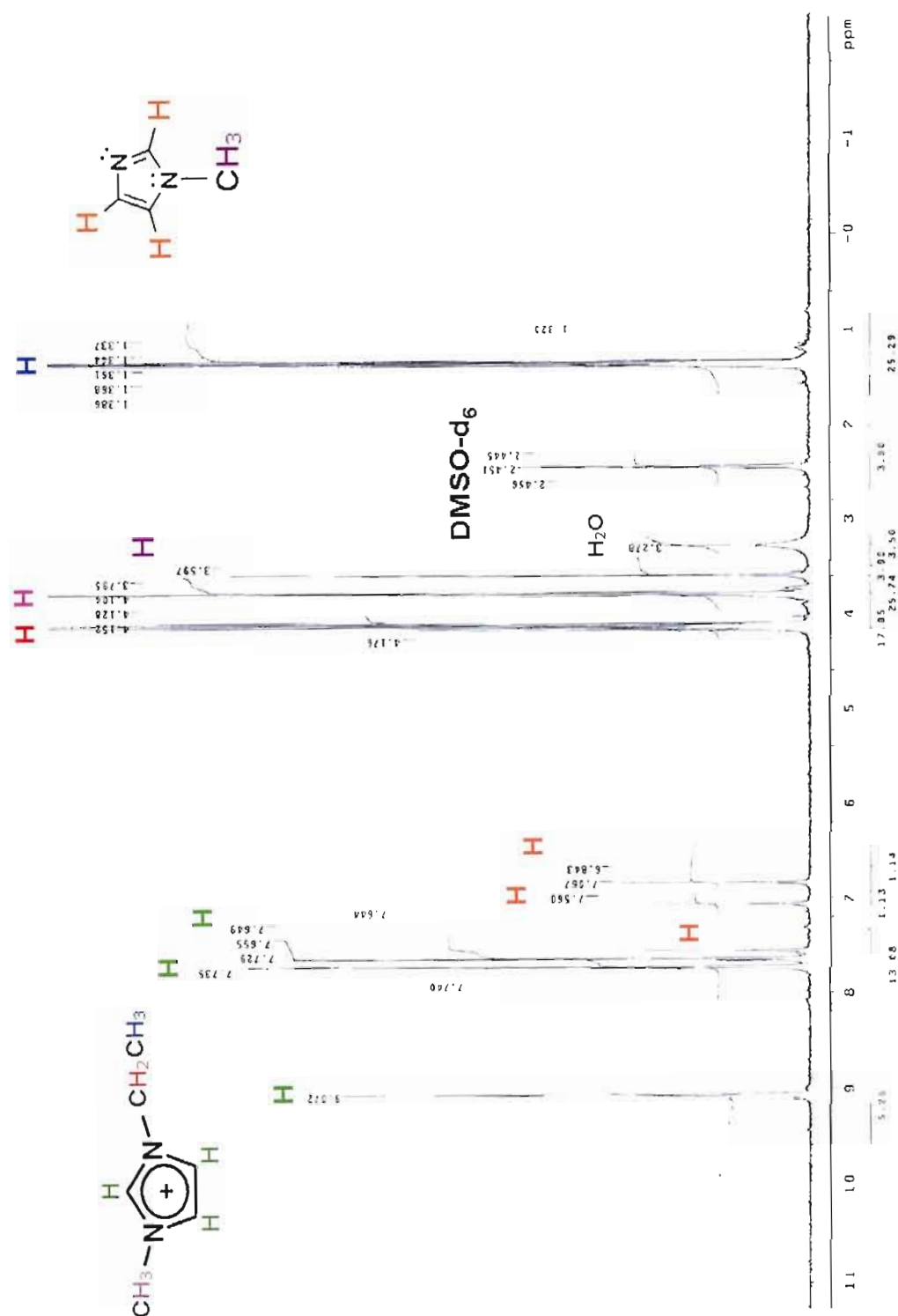


Figure 3.20 : (a) Spectre RMN ^1H de l'InP/EMI⁺T⁻ dissous dans le solvant DMSO-d₆.

Les données de la fiche SDBS- ^1H NMR relatives au 1-méthylimidazole laissent apparaître trois protons A, B et C associés au noyau imidazole, et un proton D correspond au groupement méthyle (CH_3) lié à l'azote (Fig. 3.20b). Il y a une légère différence entre les positions des pics de protons de la fiche SDBS- ^1H NMR et celles déterminées expérimentalement. Cela pourrait être dû au type d'appareil utilisé et au solvant employé pour dissoudre le produit.

Les résultats SDBS- ^1H NMR SDBS No. 3569HSP-49-573 de 1-méthylimidazole sont présentés comme suit ($\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$):

RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 7.38 (s, 1H); 7.01 (s, 1H); 6.86 (s, 1H) protons du noyau imidazole; 3.64 (s, 3H)

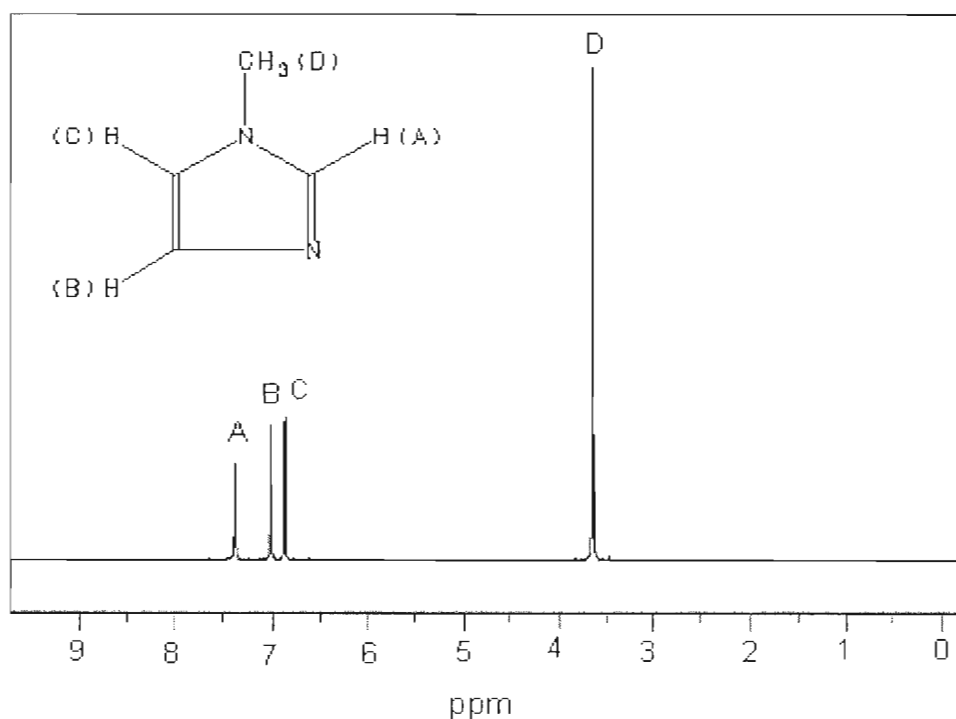


Figure 3.20 : (b) Spectre RMN ^1H tiré de la fiche SDBS No. 3569HSP-49-573 pour 1-méthylimidazole dissous dans le solvant CDCl_3 .

3.6.2 RMN ^{31}P

La Figure 3.21 présente les spectres RMN ^{31}P obtenus pour l'InP/EMI $^+\text{I}^-$, le précurseur InP/TOPO et l'InP/TOPO/EMI $^+\text{I}^-$. Ces trois échantillons ont été préparés dans un solvant polaire aprotique, le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6).

L'InP/EMI $^+\text{I}^-$ manifeste un seul pic en RMN ^{31}P , à 45.52 ppm (Fig. 3.21a). Ce signal est attribué au phosphore dans sa forme InP, car c'est le seul composé de phosphore pouvant être formé à partir de InCl_3 , $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, NMI et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (Équations 2.1 et 2.2) considérant ce qui suit. Il y a deux autres cas à envisager. La première situation implique que la réaction n'est pas complète, c'est-à-dire qu'une quantité de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ n'a pas réagi. Comme ce produit de départ n'a pas été détecté par la RMN ^1H , impliquant qu'il a été totalement consommé. La deuxième situation est que le phosphore observé à 45.52 ppm provienne des traces du produit intermédiaire $\text{Cl}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2$, qui est le précurseur de l'InP. Or, ce produit n'a pas été détecté par la RMN ^1H lors de l'analyse de l'InP/EMI $^+\text{I}^-$. Le spectre RMN ^{31}P du précurseur de l'InP dans la TOPO présente deux pics différents, un pic intense à 50.88 ppm et un autre moins intense à 55.38 ppm (Fig.3.21b). Cependant, il est important de signaler que la TOPO se trouve en excès par rapport au précurseur de l'InP. Par conséquent, le signal à 50.88 ppm est attribué à la TOPO et celui à 55.38 ppm au précurseur de l'InP de formule $\text{Cl}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2$. Le spectre RMN ^{31}P caractérisant l'échantillon InP/TOPO/EMI $^+\text{I}^-$ présente trois signaux différents : 54.4, 51.06 et 45.58 ppm (Fig.3.21c). Le signal à 55.54 ppm, relativement faible, est associé au précurseur d'InP qui n'a pas réagi pour former l'InP. Le pic le plus intense à 51.07 ppm correspond à la TOPO. Ces valeurs concordent avec celles présentés pour l'échantillon (b). Le troisième signal apparaît à 45.57 ppm; cette valeur a été déjà discutée par l'échantillon d'InP/EMI $^+\text{I}^-$: c'est le phosphore dans sa forme InP.

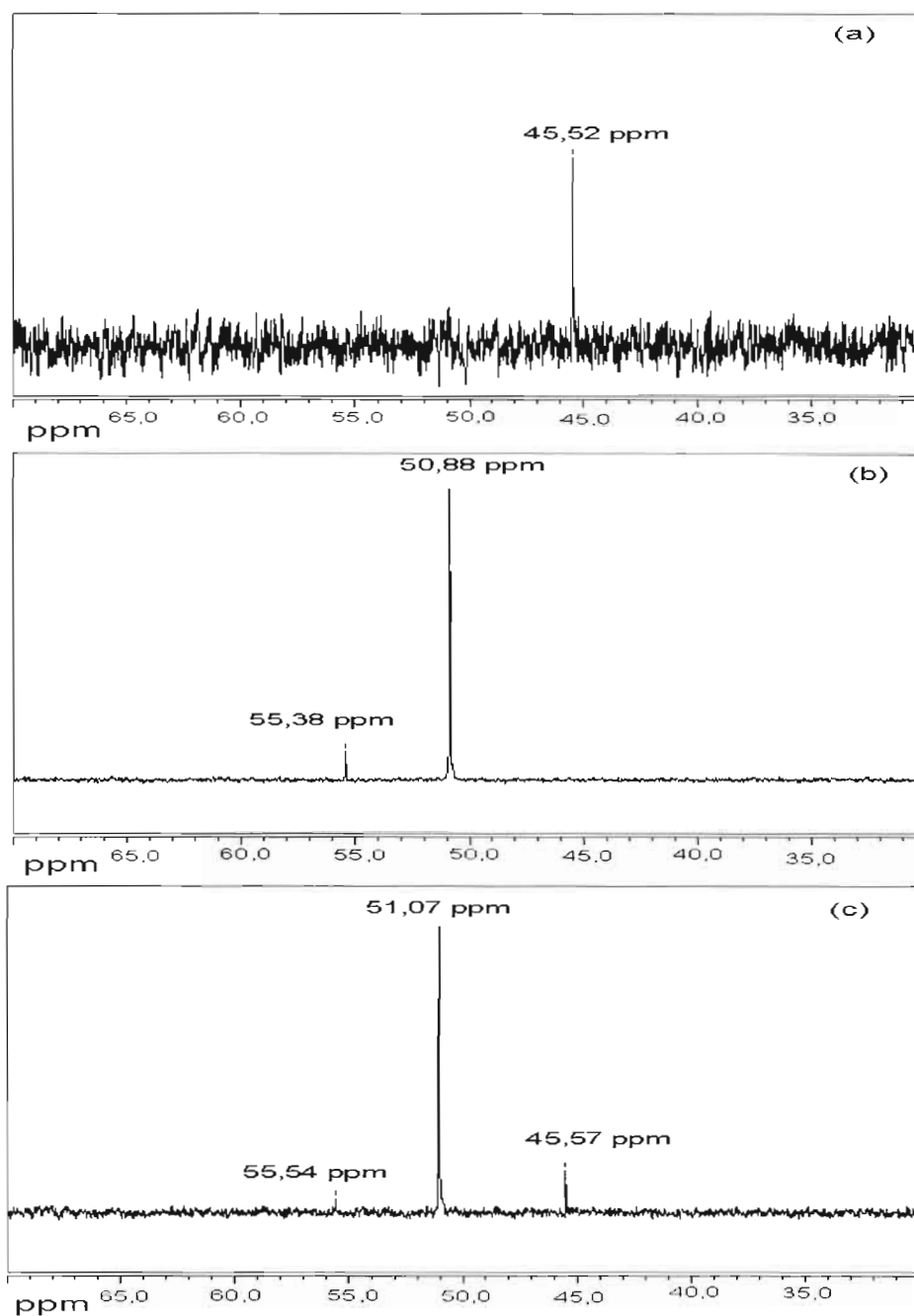


Figure 3.21 : Spectre RMN ^{31}P de: (a) $\text{InP}/\text{EMI}^+\text{I}^-$, (b) précurseur de l' InP/TOPO et (c) $\text{InP}/\text{TOPO}/\text{EMI}^+\text{I}^-$ dissous dans le DMSO-d_6 .

3.7 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour déterminer la longueur d'onde d'absorption et calculer l'énergie de la bande interdite des nanoparticules d'InP synthétisées. Les mesures ont été réalisées en solution à température ambiante. La Figure 3.22 illustre les spectres d'absorption de la cuvette en quartz, du solvant, de l'EMI⁺I⁻/solvant, de l'InP/EMI⁺I⁻/solvant et de l'InP, ce dernier étant obtenu par soustraction. Tous ces échantillons ne présentent aucune bande d'absorption dans la région visible comprise entre 400 nm (3,1 eV) et 700 nm (1,77 eV). Par contre, ils absorbent dans la région ultraviolette. Ce résultat était attendu, puisque les solutions analysées sont incolores. Les particules d'InP seules (sans l'EMI⁺I⁻, sans le solvant) commencent à absorber à une longueur d'onde de ≈ 350 nm (3,54 eV) nm et présentent un pic d'absorption à 303 nm (4,09 eV). Cette dernière valeur de longueur d'onde est bien inférieure à celle de l'InP massif, qui absorbe dans le proche infrarouge avec une énergie de la bande interdite directe de 1,35 eV [36].

À partir du spectre d'absorption, il est possible de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur, E_g (eV), en utilisant l'Équation 3.3 :

$$(\alpha h\nu) = C (h\nu - E_g)^{n/2} \quad [3.3]$$

où α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}), $h\nu$ est l'énergie des photons incidents (eV), C est une constante (eVcm^{-2} ou $\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$ selon la valeur de n), et n est un facteur associé au mode de transition optique égale à 1 ou 4 pour un mode de transition direct et indirect, respectivement.

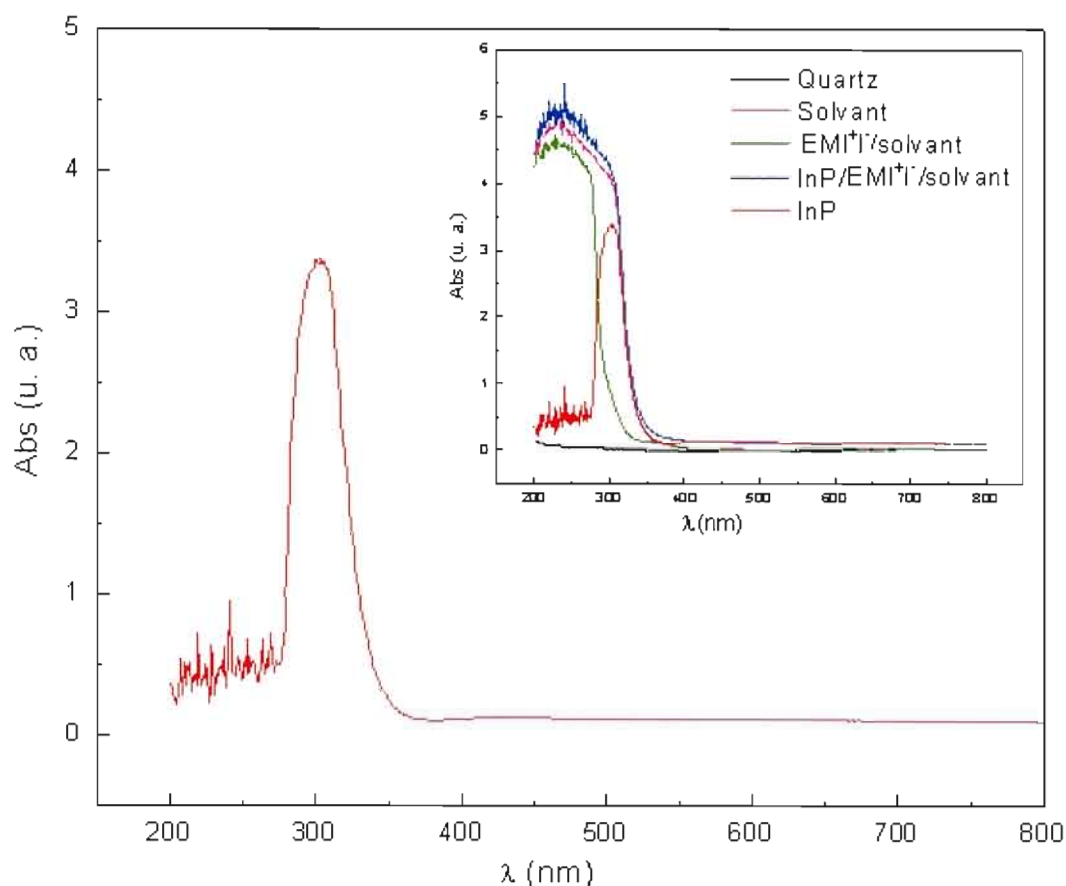


Figure 3.22: Spectre d'absorption des nanoparticules d'InP. Encart: spectres d'absorption de la cuvette en quartz (vide), du solvant (éthanol), de l'EMI⁺I⁻/solvant, de l'InP/EMI⁺I⁻/solvant et de l'InP.

La Figure 3.23 montre que le graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ donne une droite, ce qui permet de conclure que la transition optique est directe. La valeur de la bande interdite obtenue par extrapolation de la droite sur l'abscisse ($(\alpha h\nu)^2=0$) est de 3,82 eV. Cette valeur est très élevée par rapport à celles rapportées dans la littérature pour des nanoparticules d'InP.

Il est intéressant de noter que cette valeur de E_g expérimentale est très proche de celle rapportée pour l'oxyde d'indium (In_2O_3 , $E_g = 3,75 \text{ eV}$) [78]. Ce résultat confirme, encore une fois, que les particules d'InP sont oxydées. Rappelons que In_2O_3 a déjà été suggéré lors des analyses EDX et XPS.

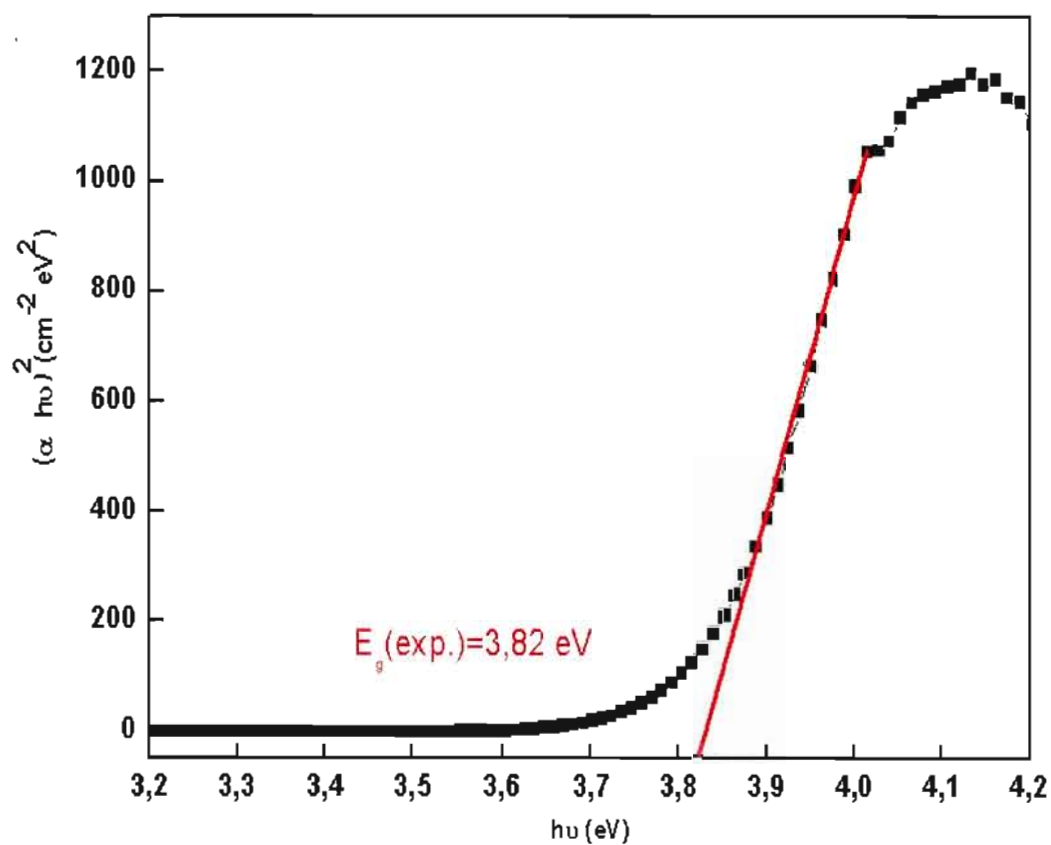


Figure 3.23 : Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour l'InP.

3.8 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées en solution sur un échantillon d'InP/EMI⁺I⁻ dilué préalablement dans l'éthanol; la longueur d'excitation est de 300 nm. Ces mesures n'ont toutefois pas permis de déceler un pic fin bien défini correspondant à l'émission des nanoparticules d'InP dans le spectre visible (Figure 3.24).

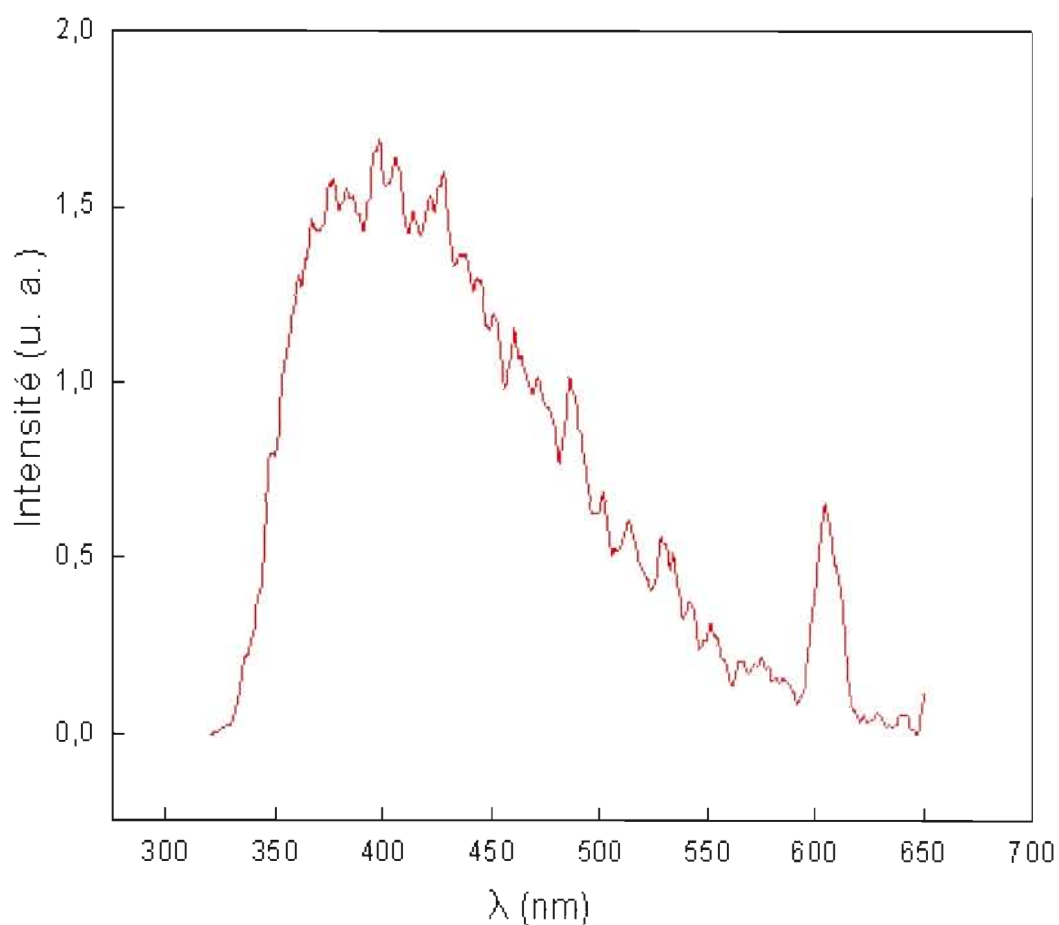


Figure 3.24 : Intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon d'InP/EMI⁺I⁻.

L'absence de fluorescence pourrait être causée par la présence du sel qui entoure les particules d'InP et atténue le signal (quenching). De plus, les particules d'InP sont fort probablement oxydées (In_2O_3) et qu'une agglomération des particules enlève leur caractère quantique.

3.9 Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle voie de synthèse colloïdale d'InP a été développée; cette méthode est simple et rapide, et n'implique pas de recuits à des températures élevées. Les nanoparticules d'InP sont obtenues dans une matrice de sel EMI^+I^- . Cependant, cette matrice de sel entraîne quelques difficultés dans la caractérisation structurale et optique de l'InP.

Parmi ces difficultés, on peut citer que l'analyse par diffraction rayons X n'a pas permis de bien distinguer les pics correspondants à l'InP de ceux associés au sel EMI^+I^- , à cause de l'interférence qui existe entre certains pics principaux. De plus, la caractérisation par la spectroscopie de photoluminescence n'a pas donné lieu à un pic fin bien résolu, correspondant à l'émission de nanoparticules dans le spectre visible. Ce résultat est lié au phénomène de « quenching » causé par la matrice de sel et/ou au fait que les nanoparticules soient oxydées.

D'autres techniques de caractérisation ont été employées pour analyser et étudier ces nanoparticules d'InP; entre outre, l'analyse par AFM a montré la présence de particules de taille nanométrique (4 à 5 nm), qui correspondraient à l'InP. L'analyse MEB-EDX montre un rapport atomique entre l'indium et le phosphore de 1,6/1, suggérant un excès d'indium. L'analyse de la composition chimique de surface

par XPS a révélé la présence de l'indium, qui pourrait provenir de l'InP et de l'oxyde In_2O_3 et/ou de l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$.

Par ailleurs, le phosphore est dans sa forme oxydée. La RMN ^1H de l'InP/EMI $^+\text{I}^-$ indique surtout que les réactifs employés par la synthèse ont tous été consommés. Les protons détectés proviennent seulement du sel EMI $^+\text{I}^-$, des traces de NMI et du solvant DMCO-d_6 . La RMN ^{31}P de l'échantillon InP/EMI $^+\text{I}^-$ donne un faible signal pour le phosphore dans sa forme InP.

À partir des résultats UV-visible, une valeur d'énergie de bande interdite de 3,81 eV a été calculée. Cette valeur est proche de celle rapportée pour l'oxyde In_2O_3 ($E_g = 3,75$ eV). Ces résultats, semblent confirmer que les particules d'InP formées dans la matrice de sel sont oxydées.

CHAPITRE IV

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES ET ÉLECTRIQUES DES SYSTÈMES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES ET/OU SEMI-CONDUCTEURS INORGANQUES

4.1 Introduction

Les diodes polymères électroluminescentes (PLED) suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés d'émission de lumière intéressantes, leur facilité de mise en œuvre et leurs nombreuses perspectives d'applications dans le domaine optoélectronique. Les PLED peuvent émettre de la lumière dans tout le spectre visible; cela dépend de la longueur d'onde d'émission de la couche active de polymère conjugué. Cependant, dans les PLED à émission de lumière bleue, il y a une difficulté à maximiser l'injection des porteurs de charges. Les polymères les plus employés pour réaliser des PLED bleues sont les poly(fluorènes) (PF) et ses dérivés, en raison de leurs excellentes propriétés de photoluminescence [18, 19, 21, 79]. Cependant, les propriétés d'électroluminescence des diodes à base de poly(fluorène) restent toujours faibles à cause de la difficulté d'injection et de transport des charges.

Ce chapitre traite, dans sa première partie, des propriétés optiques du polymère semi-conducteur poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO), avec et sans l'ajout de

nanoparticules inorganiques de type II-VI et III-V. Les systèmes suivants sont proposés: (i) PFO/CdSe(ZnS); ce système va agir de référence et comprend des différences importantes par rapport ce qui a été rapporté dans la littérature (tel que la concentration de PFO, la taille des nanoparticules CdSe(ZnS), etc) [82, 84, 85], et (ii) PFO/InP(EMI⁺I⁻), ce dernier étant inédit et pouvant présenter une meilleure alternative par rapport aux systèmes à base de semi-conducteurs II-VI. En effet, comme il a été déjà mentionné au chapitre I, l'InP est beaucoup moins toxique et présente de meilleures propriétés de confinement quantique par rapport au CdSe/ZnS. Ensuite, en deuxième partie, les propriétés électriques des diodes organiques et organiques/inorganiques seront étudiées. Ces diodes ont les structures suivantes: ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al et ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI⁺I⁻)/LiF/Al. L'influence de la concentration du polymère et du taux d'incorporation des nanoparticules inorganiques, sur les performances des diodes organiques-inorganiques, sera analysée en détail. Pour ce faire, les courbes densité de Courant-Tension et Luminance-Tension ont été tracées.

4.2 Caractérisations optiques des matériaux organiques et inorganiques

4.2.1 Poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl)

Le poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO) est un polymère conjugué, classé parmi les polymères semi-conducteurs; son gap énergétique est relativement grand, de l'ordre de 2,8 eV, obtenu par absorption optique [24, 54, 80]. Le PFO est naturellement isolant, mais comme il a été déjà décrit à la section 1.4.1, la présence d'un système π complètement délocalisé permet le déplacement de charge électronique.

La Figure 4.1 montre le spectre de photoluminescence (PL) du PFO. Les analyses ont été réalisées en solution, en utilisant une cuvette en quartz et en tenant en considération la longueur d'onde d'absorption du PFO ($\lambda_{\text{abs.}}=375$ nm) déterminée par spectroscopie UV-visible. Sur le spectre de photoluminescence, la présence d'un pic intense à 444 nm et trois autres composantes de faibles intensités situées, respectivement, à 420, 470 et 520 nm ont été relevés.

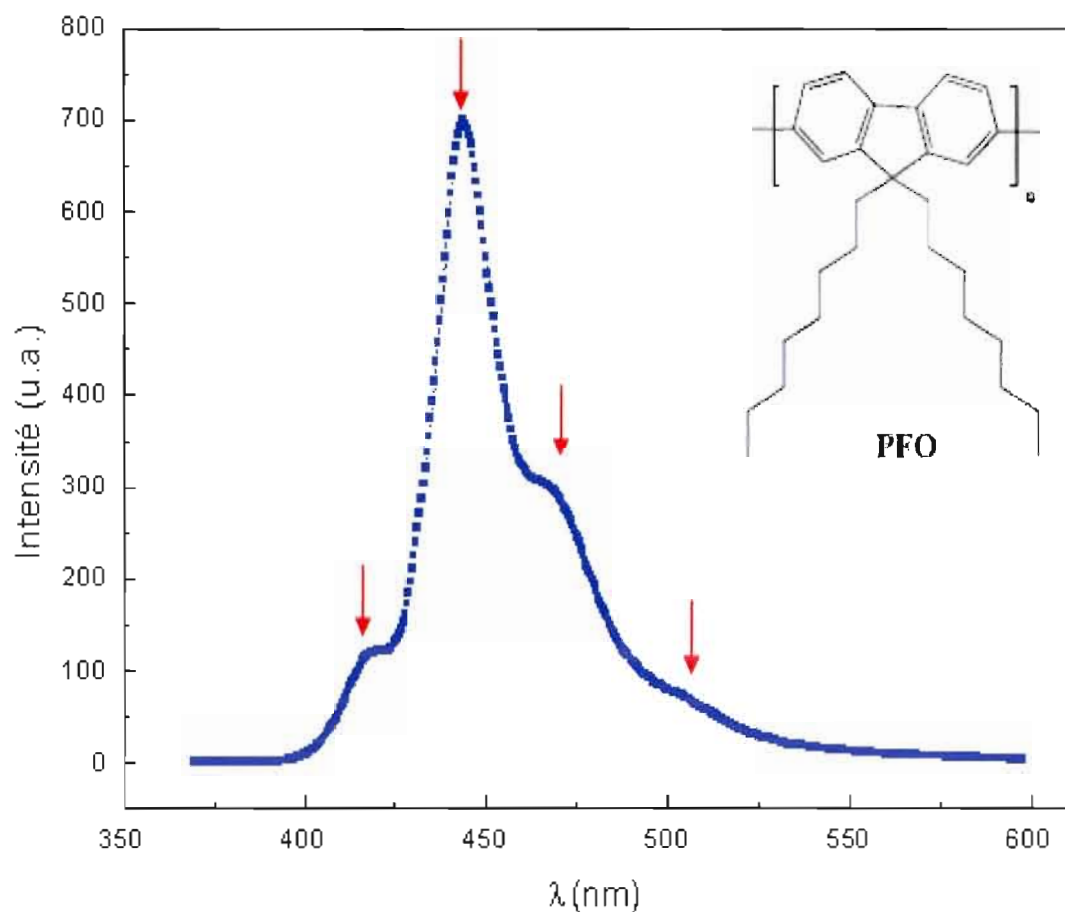


Figure 4.1 : Spectre de photoluminescence du PFO dans le toluène.

Le Tableau 4.1 résume les différentes valeurs expérimentales et théoriques des longueurs d'onde d'absorption et d'émission du PFO. Dans l'ensemble, ces résultats sont comparables, à l'exception de la longueur d'onde d'émission mesurée à 420 nm qui apparaît décalée par rapport aux autres valeurs théoriques. Cela pourrait être dû à la qualité du PFO (masse molaire, concentration, impureté, etc.) employé et/ou aux conditions de mesures optiques (longueur d'onde d'excitation, mesure sous air, etc.).

Tableau 4.1 : Longueurs d'onde d'absorption et d'émission du poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) (PFO)

	λ expérimentale (nm)	λ théorique (nm)	Références
Absorption	375	384	[29]
		393	[8]
		403	[7]
Photoluminescence	420	440	[24]
		465	
		530	
	444	438	[8]
		470	
	470	498	[81]
	520	441	
		469	
		500	

La présence d'une bande d'émission à grande longueur d'onde, autour de 500 à 530 nm, résulte de la présence des défauts dans la chaîne de polymère. Ces défauts

La présence d'une bande d'émission à grande longueur d'onde, autour de 500 à 530 nm, résulte de la présence des défauts dans la chaîne de polymère. Ces défauts se manifestent par la formation de fluorénone, $((C_6H_4)_2C=O)$ [22, 23, 80], suite à la photo-oxydation ou à l'oxydation thermique, ou encore durant le processus de fabrication du dispositif PLED. Ainsi, la luminescence du PFO initialement bleue pourrait se décaler vers des longueurs d'onde élevées (émission dans le vert).

4.2.2 Poly(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl) avec CdSe(ZnS)

Dans cette section, l'analyse optique a été réalisée sur des solutions contenant le polymère PFO dissous dans le toluène et des nanoparticules CdSe/ZnS. L'ajout de ces nanoparticules s'est fait selon différents pourcentages massiques (20 et 50 wt. %). Les solutions composites PFO/CdSe(ZnS)/toluène ont été homogénéisées suite à une agitation constante pendant une dizaine de minutes. Les analyses UV-visible et photoluminescence ont été effectuées à l'air.

Comme il a été déjà décrit dans le chapitre I, les nanoparticules inorganiques sont des nanocristaux semi-conducteurs qui présentent des niveaux d'énergie discrets, qui se répartissent à l'intérieur d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par un gap d'énergie E_g . Les nanoparticules CdSe(ZnS) sont de type cœur/coquille et ont une taille (2 nm) permettant une émission de lumière dans le bleu, à une longueur d'onde de 490 nm ce qui correspond à une énergie de 2,5 eV. Dans des travaux récents réalisés sur ce même type de systèmes composites PFO/CdSe(ZnS), les nanoparticules avaient des taille beaucoup plus élevés, permettant ainsi une émission dans le vert ou le rouge.

La Figure 4.2 présente les spectres de photoluminescence (PL) du polymère PFO, des nanoparticules CdSe(ZnS) et des systèmes composites PFO: x wt.%

CdSe(ZnS) avec $x = 20$ et 50 . Le spectre PL de CdSe/ZnS montre une bande d'émission principale à 497 nm ; cette longueur d'onde d'émission est supérieure à celle du PFO ($\lambda_{\text{max,PL}} = 444 \text{ nm}$). Dans le cas du polymère hybride de composition PFO: $20 \text{ wt. \% CdSe/ZnS}$, ce dernier présente un spectre PL similaire à celui du PFO sans les nanoparticules. La bande principale située à 444 nm est toujours présente avec une intensité inférieure d'environ 30% par rapport à celle du PFO seul. Cette diminution d'intensité serait donc liée à la présence des nanoparticules CdSe/ZnS dans le polymère. Selon la taille des nanoparticules, ces dernières pourraient absorber la lumière émise par le PFO à une longueur d'onde $\lambda_{\text{abs max}}(\text{CdSe/ZnS}) = 450 \text{ nm}$ (voir la Figure 2.13a).

Pour un taux d'incorporation élevé ($x = 50 \text{ wt. \%}$), la situation est un peu différente. Le spectre PL de ce système composite présente une allure qui diffère de celle du PFO seul: il y a présence de deux bandes d'émission importantes, l'une située à 444 nm , qui correspond à l'émission du PFO (l'intensité de cette bande est d'environ 40% inférieure à celle du polymère seul), et une seconde située à 485 nm qui pourrait être attribuée à l'émission des nanoparticules CdSe(ZnS).

Il semblerait donc que la présence des nanoparticules CdSe(ZnS) dans la matrice de polymère cause un phénomène de réabsorption de lumière; ceci se traduit par la diminution des propriétés de photoluminescence du PFO.

À partir de ces résultats, on peut conclure que pour de faibles taux d'incorporation, les propriétés de photoluminescence sont dues uniquement au PFO selon le mécanisme suivant: il y a d'abord absorption par le polymère PFO, puis émission par le PFO possiblement accompagné d'une réabsorption de lumière par les nanoparticules CdSe(ZnS), selon leur taille. Comme ces dernières peuvent absorber dans la région proche de l'émission du PFO, ceci permettrait d'avoir le phénomène de

réabsorption de la lumière ce qui expliquerait la diminution de l'intensité PL. Pour des taux d'incorporation élevés, les propriétés de photoluminescence des systèmes composites sont dues au polymère PFO et aux nanoparticules CdSe/ZnS. Dans ce cas, les deux composés absorbent et émettent à deux longueurs d'onde différentes ($\lambda_1=444$ nm et $\lambda_2=485$ nm).

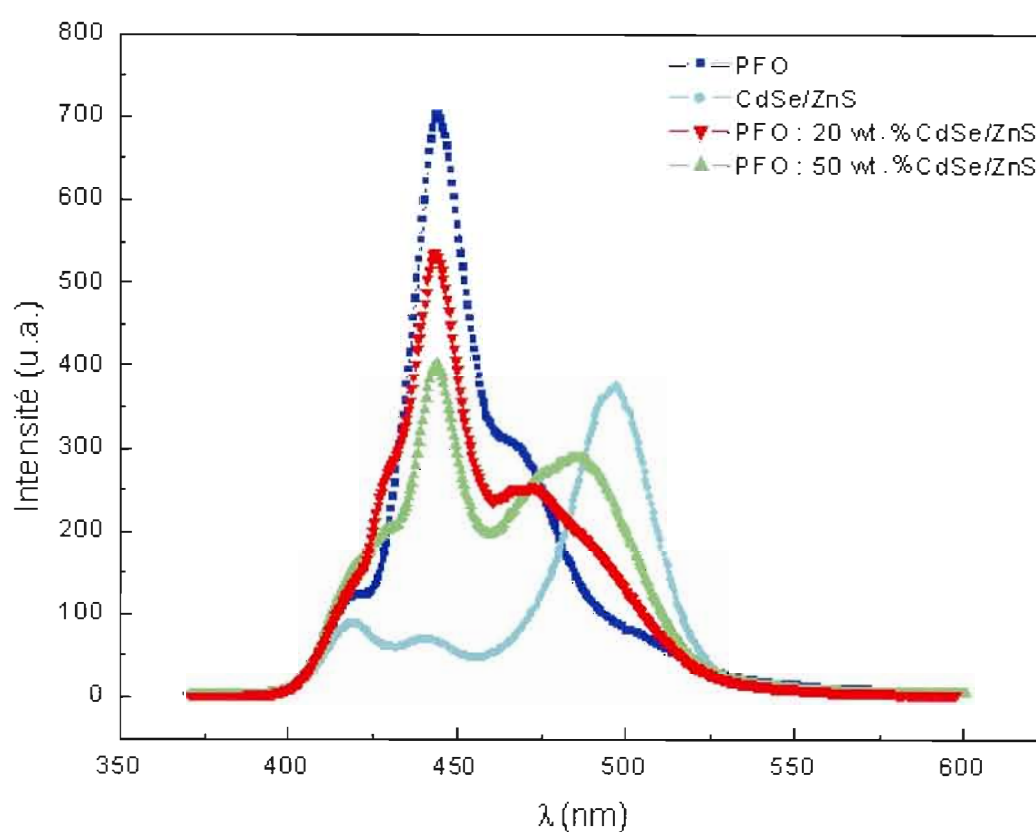


Figure 4.2 : Spectres de photoluminescence (PL) : du polymère PFO, de nanoparticules CdSe/ZnS et de systèmes composites PFO (10mg/ml):x wt. % CdSe/ZnS (avec x = 20 et 50).

Dans une étude récente, réalisée par Nauka *et al.* [82] sur le même type de système composite PFO/CdSe/ZnS (avec un rapport massique de 1:1), les nanoparticules employées sont captées par la TOPO (oxyde trioctyle phosphine) et ont une taille correspondant à l'émission dans le rouge (625 nm). Pour de faibles taux d'incorporation, les propriétés de photoluminescence résultent à la fois du PFO (émission dans le bleu, < 500 nm) et des nanoparticules CdSe(ZnS) (émission dans le rouge), alors que pour des taux d'incorporation plus élevés (jusqu'à 80% wt. CdSe/ZnS), les propriétés d'émission sont dues uniquement aux nanoparticules.

Une autre étude similaire réalisée par Lee *et al.* [31] sur autre type de système composite comprend le polymère conjugué MEH-PPV (poly(2-méthoxy-5(2-éthyl)hexoxy-phénylènevinylène)) et les nanoparticules CdSe/ZnS, avec différents taux d'incorporation: 5, 10 et 20 wt. %. Les propriétés d'émission des systèmes composites (polymères-nanoparticules inorganiques) résultent uniquement du polymère MEH-PPV, et l'augmentation du taux d'incorporation des nanoparticules entraîne une diminution des propriétés de photoluminescence du MEH-PPV.

4.3 Caractérisations électriques des diodes organiques et diodes organiques/inorganiques

Dans cette section, les propriétés électriques des diodes polymères électroluminescentes de configuration ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al seront explorées. Ensuite, une recherche visant à améliorer les performances de ces diodes organiques, par incorporation de nanoparticules inorganiques de type CdSe/ZnS, sera discutée. Enfin, les nanoparticules d'InP synthétisées seront évaluées dans des dispositifs hybrides de configuration ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI⁺T)/LiF/Al.

4.3.1 Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al

Des PLED émettant dans le bleu ayant la structure suivante: ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al (Figure 4.3a) ont été réalisées. Les deux couches de polymères conjugués PEDOT:PSS et PFO ont été déposées entre une anode transparente d'ITO et une cathode métallique (LiF/Al). Le PEDOT:PSS a été utilisé comme couche d'injection de trous et le PFO comme couche active.

La Figure 4.3b illustre le diagramme d'énergie correspondant à cette diode. D'après ce diagramme, les trous sont facilement injectés dans la couche active à partir de l'anode, grâce aux faibles barrières d'énergie aux interfaces ITO/PEDOT:PSS et PEDOT:PSS/PFO; ces barrières d'énergie sont de l'ordre de 0,2 eV. Pour ce qui est des électrons, ces derniers ne sont pas facilement injectables à partir de la cathode métallique à cause de la barrière d'énergie élevée à l'interface Al/PFO, de l'ordre de 1,6 eV. Une très fine couche de LiF (1 nm) a été déposée entre l'aluminium et la couche PFO afin de réduire la tension seuil du dispositif PLED et d'assurer une injection des électrons par effet tunnel dans la couche active.

La Figure 4.4 montre une diode fabriquée, de structure ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al; la concentration du polymère PFO dans le toluène était de 10 mg/ml. La lumière émise par le dispositif, de couleur bleue, n'est pas très intense. Ceci a mené à améliorer les performances de cette PLED par l'incorporation de nanoparticules inorganiques dans la matrice de polymère.

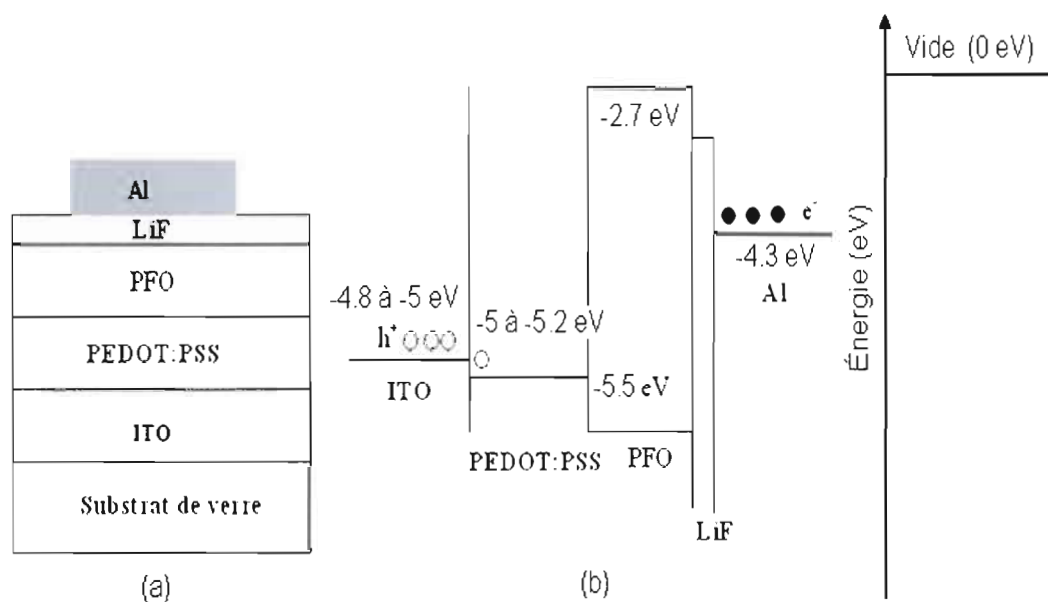


Figure 4.3 : Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al : (a) schéma de la structure et (b) diagramme d'énergie.

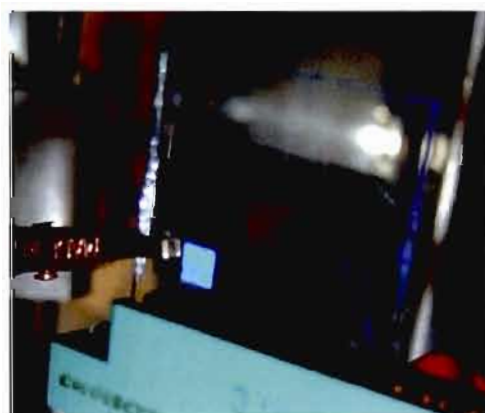


Figure 4.4 : Lumière bleue émise par la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al.

Les Figure 4.5a et b illustrent, respectivement, les caractéristiques Densité de courant-Tension et Luminance-Tension de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, avec trois concentrations différentes en PFO: 3, 5 et 10 mg/ml.

D'après les courbes J-V, le courant augmente avec la tension appliquée. La tension seuil varie avec la concentration du polymère, les valeurs obtenues étant de 6,5 ; 5,2 et 5 V pour 3 ; 5 et 10 mg/ml, respectivement. Pour ce qui est des courbes L-V, l'augmentation de la concentration entraîne une augmentation de la luminance. En passant de 3 à 10 mg/ml, le maximum de luminance a plus que doublé (590 à 1290 cd/m^2). Par contre, il n'a pas été relevé d'augmentation de la luminance lorsque la concentration varie de 3 à 5 mg/ml. Ce résultat a été relié soit à la mauvaise solubilité du PFO dans le toluène, ou la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO(5 mg/ml)/LiF/Al a été mal préparée.

Par la suite, le polymère PFO a été concentré davantage et les caractéristiques électriques des diodes réalisées ont été évaluées. La Figure 4.6 montre les caractéristiques J-V et L-V de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al avec la concentration 20 mg/ml en PFO. On constate que la luminance est meilleure ($L_{\text{max.}} = 1800 \text{ cd/m}^2$) comparée à celles présentées à la Figure 4.5.

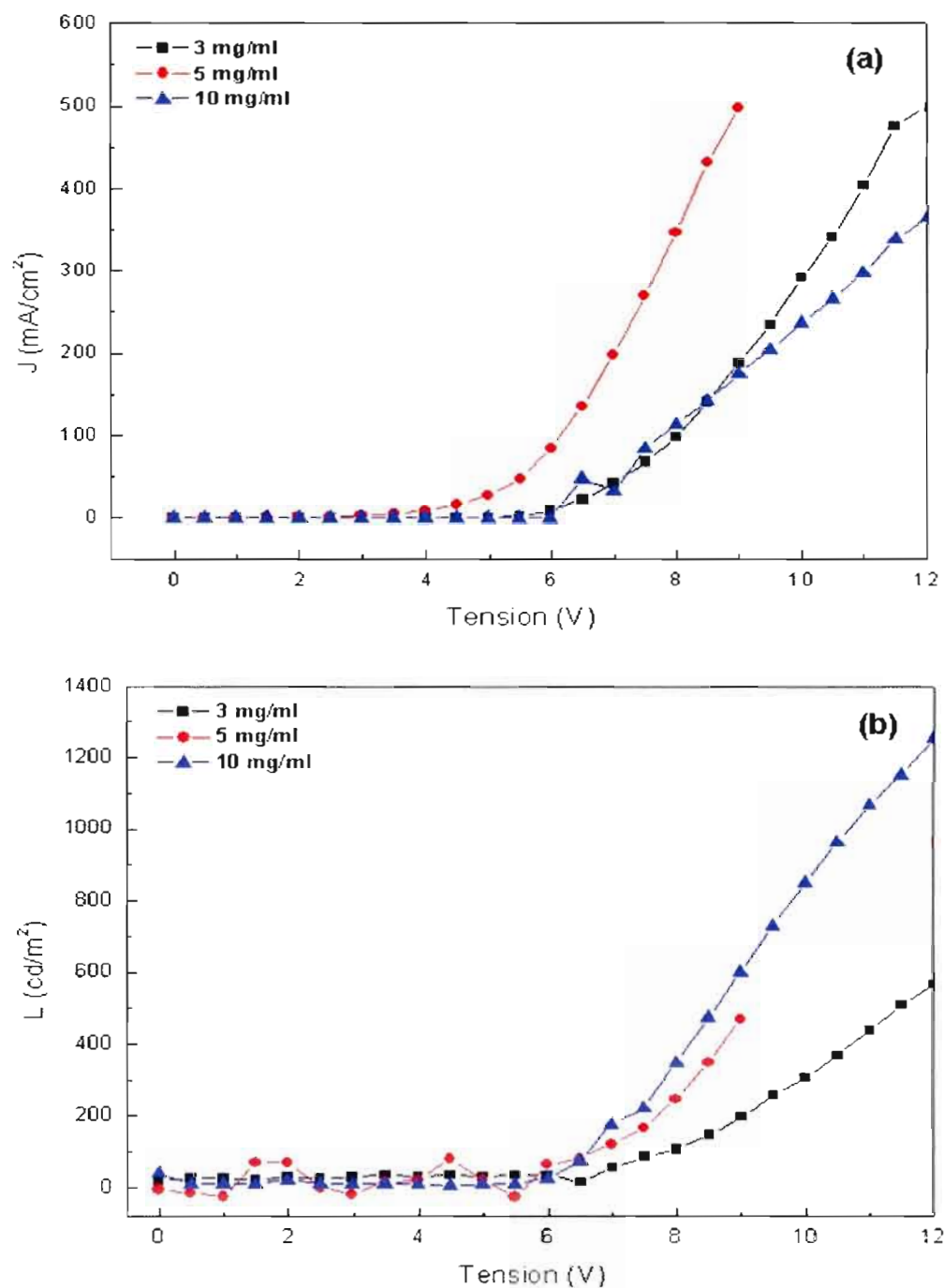


Figure 4.5 : Caractéristiques électriques (a) J-V et (b) L-V de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, avec concentration en PFO = 3, 5 et 10 mg/ml.

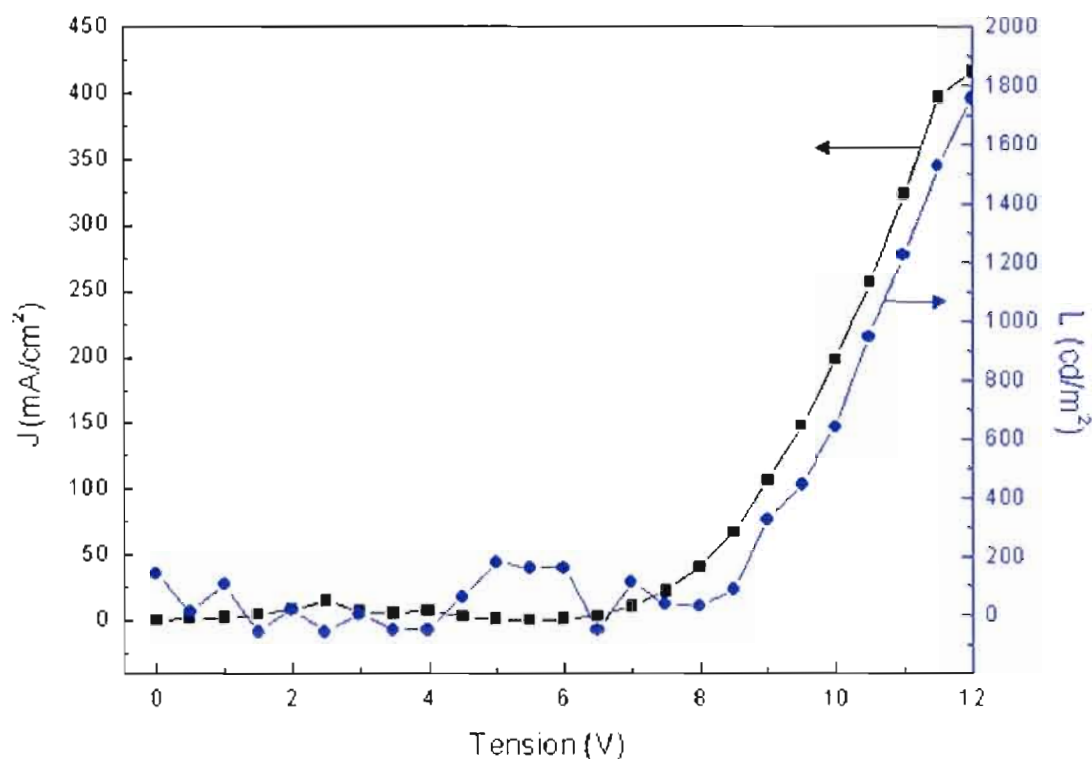


Figure 4.6 : Caractéristiques électriques J-V et L-V de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al, avec concentration en PFO de 20 mg/ml.

Le Tableau 4.2 permet de comparer les performances des PLED en fonction de la concentration en PFO. Selon ces résultats, plus la concentration en polymère augmente, plus la luminance croît (à l'exception de la concentration 5 mg/ml), et par conséquent, l'efficacité lumineuse est plus grande, passant de 0,12 à 0,42 cd/A.

Des mesures d'épaisseur ont été prises sur les films PFO de concentration 10 et 20 mg/ml; les valeurs obtenues correspondent respectivement à 60 et 90 nm. Ainsi, plus la concentration en polymère augmente, plus l'épaisseur du film PFO croît et plus le nombre d'excitons radiatifs est important. Par contre, si la couche de polymère est trop épaisse, cela transformera la couche active en une couche isolante,

et par conséquent la résistance augmentera et n'entraîne pas le transport efficace des charges.

Selon l'étude réalisée par Tseng *et al.* [83], les performances des PLED émettant dans le bleu dépendent énormément de la masse molaire du polymère PFO. Plus celle-ci est élevée, plus la mobilité des électrons est grande, plus la couleur est stable, plus la luminance est élevée, et par conséquent l'efficacité est meilleure. Dans cette étude théorique, le PFO avait une masse moléculaire de 365,000 g/mole et les PLED possèdent la configuration ITO/PEDOT:PSS/PFO/CsF/Al. Le maximum d'efficacité obtenu est de 0,8 cd/A à 5 V. Dans ce travail, le PFO utilisé possède une masse molaire de 120,000 g/mole et les PLED réalisées ont la structure suivante ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al.

Tableau 4.2 : Caractéristiques électriques des diodes PLED de structure ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al

Concentration (mg/ml)	Luminance max. (cd/m ²)	Tension seuil (V)	Efficacité max. (cd/A)
3	590	6,5	0,12
5	500	5,2	0,10
10	1290	5,0	0,34
20	1800	7,7	0,42

4.3.2 Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al

Dans cette section, seront présentées toutes les caractéristiques électriques des diodes hybrides électroluminescentes à base de PFO et de nanoparticules CdSe(ZnS). Ces PLED hybrides sont composées d'une anode transparente, d'une couche d'injection de trous (PEDOT:PSS), d'une couche active composite PFO:CdSe(ZnS) et d'une cathode métallique.

Les Figure 4.7a et b montrent, respectivement, la structure sandwich de la diode hybride ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al et le diagramme d'énergie correspondant.

Le CdSe est un semi-conducteur inorganique de type II-VI; les niveaux HOMO et LUMO représentés dans ce diagramme correspondent aux CdSe/ZnS ayant une taille dans le vert avec un gap de 2,1 eV [85]. Le gap pour le bleu est un peu plus large. Il faudrait aussi noter que CdSe/ZnS est caractérisé par un potentiel d'ionisation élevé (6,4 eV) par rapport à celui du polymère PFO (5,5 eV), et par une affinité électronique de même ordre (ou proche dans le cas des nanoparticules dans le bleu) que celle de la cathode (4,3 eV). Cette affinité électronique est de beaucoup supérieure à celle du PFO (2,7 eV). Par conséquent, il y a une meilleure injection des électrons sur le niveau LUMO de CdSe à partir de la cathode, d'où une meilleure balance des électrons. Pour ce qui est des trous, cependant, il y a une barrière élevée (~1,2 eV) qui influencera le transport des trous en provenance de l'anode via la couche PEDOT:PSS.

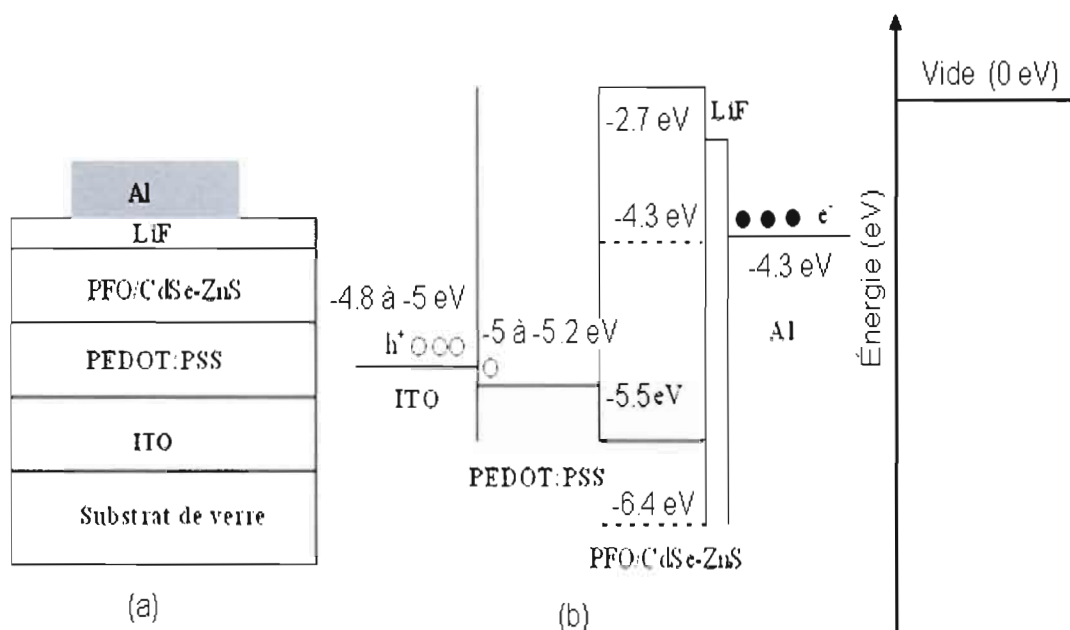


Figure 4.7 : Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO: x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al : (a) schéma de la structure et (b) diagramme d'énergie. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO représentés pour CdSe/ZnS correspondent à l'émission dans le vert.

Les Figures 4.8a et b présentent, respectivement, les caractéristiques électriques J-V et L-V des diodes composites ITO/PEDOT:PSS/PFO(10mg/ml):x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al, pour différents taux d'incorporation: x = 20 et 50.

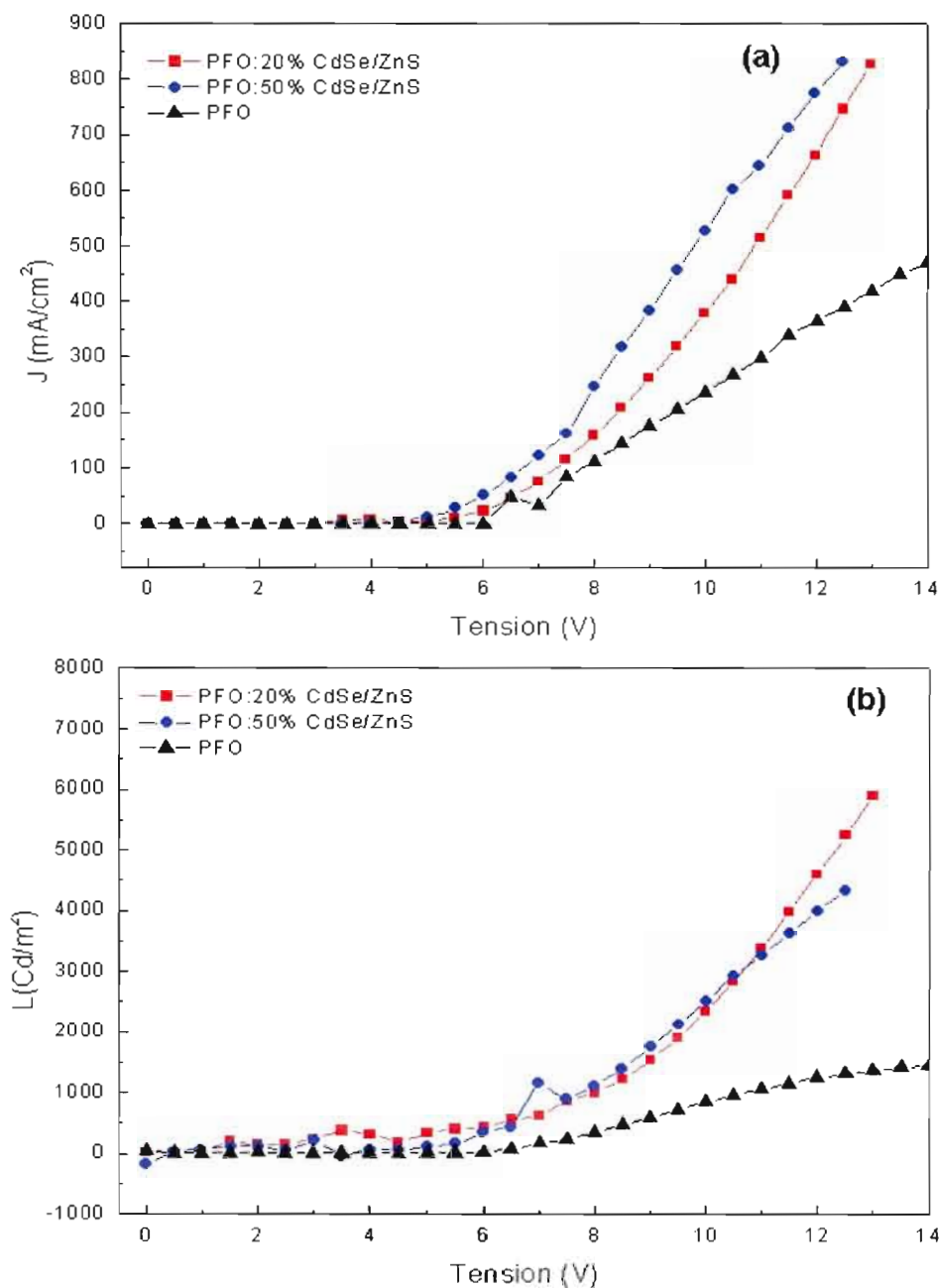


Figure 4.8 : Caractéristiques électriques J-V et L-V de diodes hybrides ITO/PEDOT:PSS/PFO (10 mg/ml):x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al, avec x = 20 et 50.

Selon ces résultats, la tension seuil augmente légèrement avec une augmentation du taux d'incorporation des nanoparticules de CdSe(ZnS) (excepté pour 50% CdSe/ZnS) : 5 V pour PFO seul, 5,5 V pour PFO:20 wt.% CdSe(ZnS) et 5 V pour PFO:50 wt.% CdSe(ZnS). La densité de courant croît avec la tension appliquée. Par contre, la luminance des PLED composites a énormément augmenté par rapport à la PLED sans nanoparticules. Les meilleures performances ont été obtenues pour la PLED composite avec un taux d'incorporation de 20 wt.% de CdSe(ZnS). Le maximum de luminance est d'environ 6000 cd/m^2 , ce qui correspond à une efficacité de 0,7 cd/A. La Figure 4.9 montre l'efficacité lumineuse en fonction de la tension pour les diodes ITO/PEDOT:PSS/PFO (10 mg/ml): x wt.% CdSe(ZnS) /LiF/Al, avec $x = 20$ et 50.

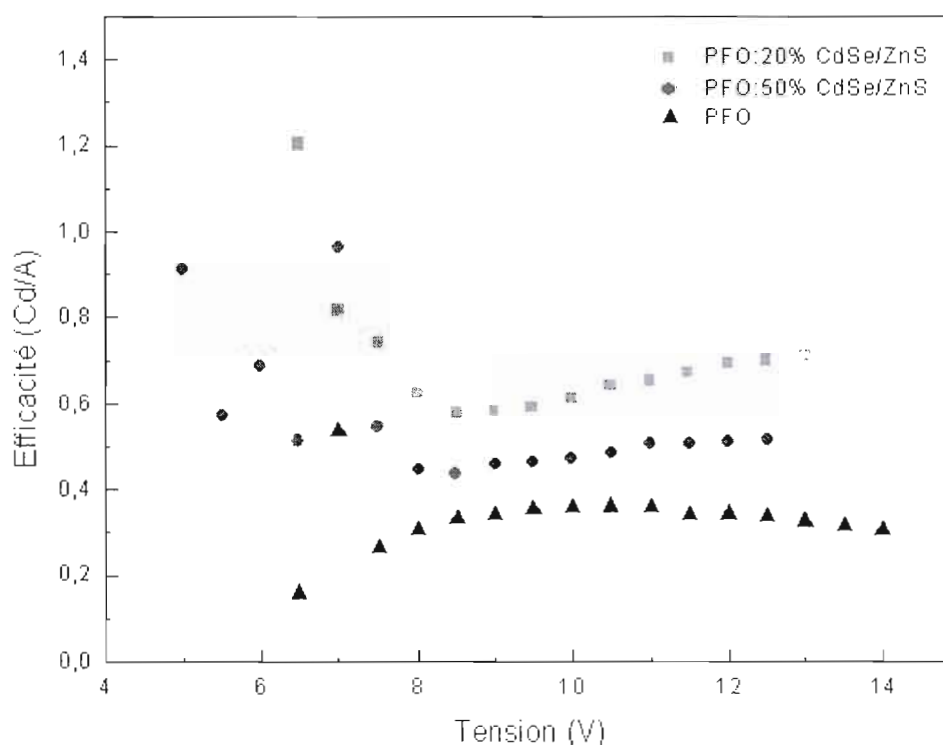


Figure 4.9 : Caractéristiques Efficacité-Tension des diodes ITO/PEDOT:PSS/PFO (10 mg/ml):x wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al, avec $x = 20$ et 50.

Tableau 4.3 Performances des diodes ITO/PEDOT:PSS/PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al

Taux de CdSe(ZnS) (%)	Luminance max. (cd/m ²)	Tension seuil (V)	Efficacité max. (cd/A)
0	1 290	5,0	0,34
20	6 000	5,5	0,70
50	4 500	5,0	0,53

10 mg/ml PFO

Le Tableau 4.3 résume les différentes performances électriques obtenues pour les diodes de structure ITO/PEDOT:PSS/PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al en fonction du taux d'incorporation des nanoparticules inorganiques.

Dans une étude théorique réalisée par Lee *et al* [29], l'incorporation de nanoparticules CdSe/ZnS dans le film co-polymère (FP-PPV-co-MEHPPV) (poly[2-phenyl-3-(9,9-dihexyl-fluoren-2-yl) phenylene vinylene]-co-[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy) phenylene vinylene]) améliore de façon significative les performances de la PLED hybride, par modification de l'injection et du transport de porteurs de charges. L'efficacité lumineuse passe de 0,27 cd/A à 1,27 cd/A, pour une tension de 10 à 7 V, respectivement.

La Figure 4.10 illustre une diode hybride sous tension électrique. La lumière bleue émise est très intense par rapport à celle du dispositif illustré à la Figure 4.4, qui ne contient pas de nanoparticules CdSe/ZnS; l'efficacité lumineuse passe de 0,34 à 0,70 cd/A.



Figure 4.10 : Lumière bleue émise par la diode composite ITO/PEDOT:PSS/PFO: CdSe(ZnS)/LiF/Al.

Afin de comprendre le rôle de ces nanoparticules dans la matrice de polymère, et d'évaluer ainsi l'origine d'émission dans de tels systèmes composites, des mesures d'électroluminescence sur ces diodes hybrides semi-conducteurs organiques/semi-conducteurs inorganiques ont été réalisées. La tension appliquée sur le dispositif est d'environ 20 V et les mesures d'électroluminescence (EL) ont été réalisées à l'air. La Figure 4.11 illustre le spectre d'électroluminescence de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO: 20 wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al qui fait apparaître un seul pic d'émission avec un maximum d'émission à 450 nm. Cette longueur d'émission est proche de celle obtenue par les mesures de photoluminescence pour le PFO sans CdSe/ZnS ($\lambda_{\text{max.}}=444$ nm).

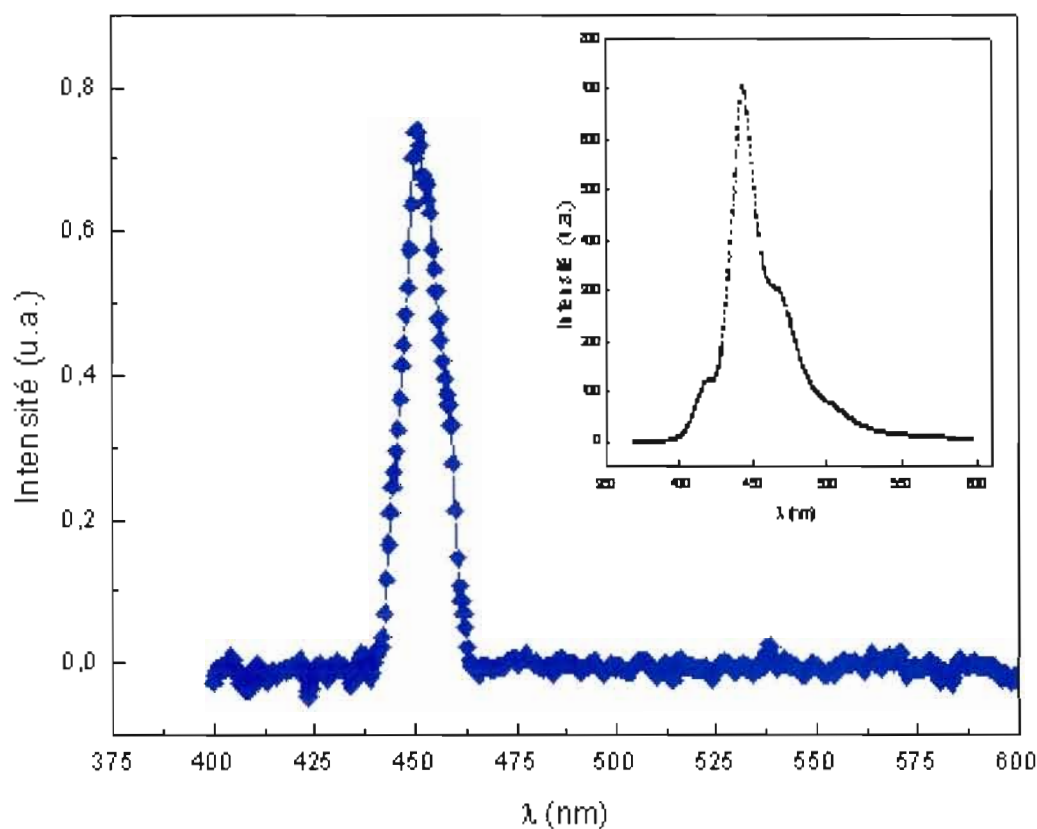


Figure 4.11 : Spectre d'électroluminescence (EL) de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al. L'encart représente le spectre de photoluminescence du PFO.

On pourrait donc conclure que les propriétés d'électroluminescence de la diode composite ITO/PEDOT:PSS/PFO:20 wt.% CdSe(ZnS)/LiF/Al sont dominées par le PFO. Ces résultats sont conformes aux hypothèses déjà établies selon les mesures de photoluminescence (voir la section 4.3.2). Les nanoparticules CdSe(ZnS) auront comme effet de favoriser le transport des électrons à l'interface cathode/PFO, à cause de leur affinité électronique avec la cathode, ce qui permet d'équilibrer la

balance d'électrons par rapport à celle des trous, d'où le nombre croissant d'excitons radiatifs.

D'autre part, il a été remarqué que pour des taux d'incorporation plus élevés (50 wt.% de CdSe/ZnS), les performances des diodes composites sont toujours intéressantes mais moins importantes que celles obtenues pour le taux 20 wt.% de CdSe(ZnS). Ceci est probablement dû au phénomène d'agglomération causé par les nanoparticules dans la matrice de polymère. Ce phénomène a déjà fait l'objet d'une étude théorique [82].

4.3.3 Diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI⁺I⁻)/LiF/Al

Dans cette section du travail, des nanoparticules de type InP/EMI⁺I⁻ ont été incorporées dans la matrice de polymère PFO. Ces nanoparticules ont été préparées par voie de synthèse colloïdale. Ensuite, les performances des PLED organique/inorganique ont été déterminées. Pour cela, les mêmes conditions de préparation que celles des systèmes composites à base de CdSe/ZnS ont été utilisées. Seul le solvant a été changé (le di-chloroéthane au lieu du toluène) pour solubiliser l'InP/EMI⁺I⁻ et le PFO. Les Figures 4.12a et b présentent, respectivement, les caractéristiques densité de Courant-Tension et Luminance-Tension de la diode ITO/PEDOT:PSS/ PFO:InP(EMI⁺I⁻)/LiF/Al. La courbe J-V présente bien un comportement de diode: la densité de courant augmente continuellement avec la tension appliquée. Pour une tension de 10 V, la densité de courant est d'environ 850 mA/cm². Pour ce qui est de la courbe L-V, cependant, celle-ci n'est pas caractéristique d'une diode organique électroluminescente. En effet, le dispositif ne présente aucune émission dans le spectre visible.

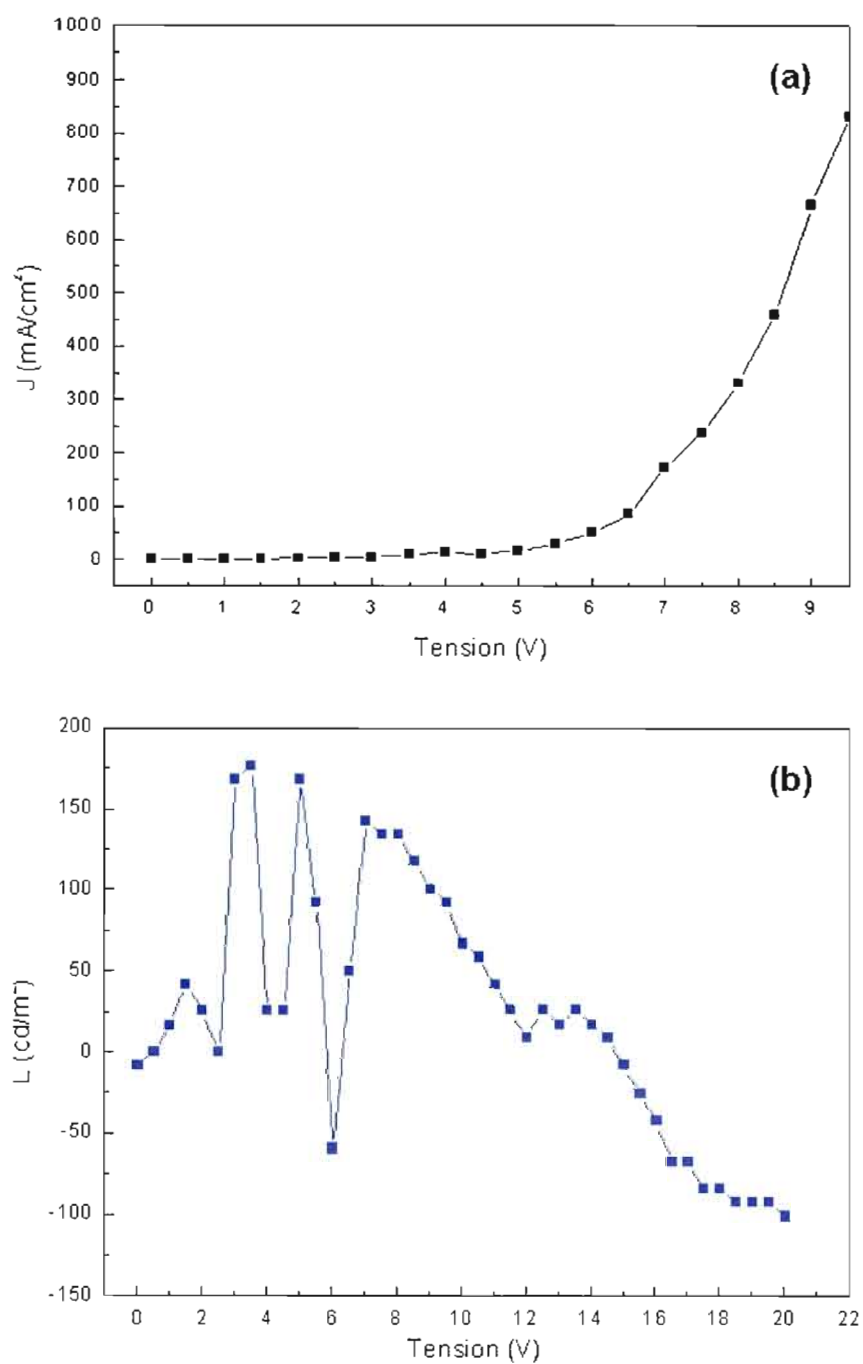


Figure 4.12 (a) Densité de courant-Tension et (b) Luminance-tension de la diode ITO/PEDOT:PSS/PFO:InP(EMI⁺I)/ LiF/Al.

Ce résultat pourrait être attribué à l'enveloppe de sel EMI^+T^- qui entoure les nanoparticules d'InP. Cette enveloppe induit un effet de « quenching » sur l'émission de lumière de l'InP, tel qu'observé sur le spectre PL d'un échantillon InP/ EMI^+T^- (voir la Figure 3.24). De plus, tel que démontré au chapitre III, les nanoparticules d'InP sont oxydées (In_2O_3), ce qui modifie très certainement leurs propriétés de photo-électroluminescence. Il serait intéressant de changer cette coquille de sel EMI^+T^- par une autre coquille organique ou inorganique, ou encore de changer les conditions de synthèse des nanoparticules d'InP (ralentir la vitesse de croissance des particules colloïdales lors de l'ajout de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ au InCl_3/NMI , à l'aide du système de contrôle de goutte à goutte, d'empêcher les éventuels risques d'oxydation lors de la préparation des films minces), puis d'étudier à nouveau les performances de ces diodes hybrides électroluminescentes.

4.4 Conclusion

On pourrait conclure que l'utilisation des polymères semi-conducteurs dans les diodes électroluminescentes organiques présente une excellente alternative aux systèmes OLED, à cause de leur faible coût de mise en œuvre. D'autre part, les performances de ces diodes polymères sont faibles comparées aux systèmes à base de molécules organiques, à cause de la faible injection et transport de charges. L'utilisation de nouveaux hybrides polymère semi-conducteur/nanoparticules inorganique pourrait améliorer les performances de ces dispositifs, à la condition de mieux contrôler les caractéristiques des nanoparticules inorganiques intégrées.

CHAPITRE V

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de nanoparticules d'InP a été mise en évidence. Cette méthode est simple et rapide et se fait à température ambiante; la synthèse consiste en un mélange équimolaire du sel métallique InCl_3 et de la tris(tri-méthylsilyle) phosphine dans le solvant N-méthyl imidazole (NMI). La réaction de quaternisation du NMI avec l'iodure d'éthane forme le sel EMI^+I^- ; l'iodure d'éthyle-méthylimidazole, et permettrait de compléter la réaction de formation de l'InP. Ce sel permet de fournir une matrice stable pour ces nanoparticules d'InP, permettant ainsi de contrôler leur agglomération. Cependant, cette matrice de sel entraîne quelques difficultés dans la caractérisation structurale et optique de l'InP. L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas permis de distinguer les pics de diffraction relatifs à l'InP de ceux de l' EMI^+I^- , et cela à cause de l'interférence qui existe entre certains pics principaux. La taille des cristallites calculée à partir du pic principal de diffraction de l'InP/ EMI^+I^- est d'environ 88 nm. Il s'agit de gros cristallites qui devraient favoriser la formation de larges particules. Ces cristallites peuvent correspondre aussi bien à l'InP qu'au sel EMI^+I^- . Les films minces de compositions PVP, PVP/InP/ EMI^+I^- et InP/ EMI^+I^- ont été obtenus, soit par un processus d'absorption chimique via des solutions PVP/éthanol et InP/ EMI^+I^- /acétonitrile, ou soit par recristallisation du sel fondu EMI^+I^- contenant l'InP sur un substrat de silicium.

La morphologie du film de polymère visualisé par MEB et AFM montre un dépôt de PVP plus ou moins homogène sur substrat de silicium, faisant apparaître des îlots plats interreliés. Ces îlots de polymère offre une surface apte à capter les nanoparticules d'InP piégées par les particules de sel EMI^+I^- . L'épaisseur du dépôt de PVP est d'environ 6 nm; il s'agit d'un dépôt très mince. L'analyse des films PVP/InP/ EMI^+I^- et InP/ EMI^+I^- par MEB a permis de visualiser de grosses particules de dimensions nanométriques non uniformes (0,5 à 2,5 μm); ces particules correspondraient à l'InP et sont piégées dans des gouttelettes de sel EMI^+I^- de dimensions inférieures à 50 μm . L'étape de séchage lors de la préparation des films minces semblerait avoir une importance sur l'agglomération des nanoparticules et gouttelettes, ce qui traduit ces grandes dimensions. Les mêmes constats d'observations ont été faits par AFM; il a été relevé la présence de grains de forme semi-sphérique d'un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à une centaines de nanomètres.

L'analyse chimique par EDX des particules visualisées sur les films PVP/InP/ EMI^+I^- et InP/ EMI^+I^- a permis de détecter l'indium à un pourcentage atomique de 26,2 %. Le phosphore n'a pas été toujours détecté par MEB-EDX, à cause de sa forte perte probable sous forme d'oxyde de phosphore et sous l'effet d'électrons provenant du faisceau de l'instrument. Aussi, l'oxygène a été détecté, élément qui pourrait provenir d'une oxydation probable de l'InP lors de la préparation des films. Le rapport atomique In/P est de 1,6/1, suggérant un excès d'indium par rapport au phosphore. L'analyse de la composition chimique de la surface par spectroscopie du photoélectron X (XPS) a révélé la présence de l'indium à une énergie de liaison de 444,8 eV, qui pourrait provenir de l'InP, alors que le pic situé à 444,5 eV correspond à l'oxyde In_2O_3 et/ou à l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, le phosphore détecté à une énergie de liaison de 133,5 eV suggère que cet élément est également sous une forme oxydée (liaison P-O). Ces résultats laissent suggérer que

l'exposition de l'InP à l'atmosphère ambiante a entraîné son oxydation à la surface des films

Par ailleurs, la RMN ^1H a été employée pour identifier les produits formés, et pour s'assurer que la réaction de synthèse n'a pas laissé de trace des produits de départ. La RMN ^1H de l'InP/EMI $^+\text{I}^-$ dissous dans le DMSO- d_6 manifeste des protons correspondant à l'EMI $^+\text{I}^-$ (produit de synthèse), le NMI (traces du réactif qui n'a pas réagi) et le DMSO- d_6 (solvant). Ces résultats impliquent que les réactifs de départ ($\text{PSi}(\text{Me}_3)_3$ et EtI) ont été tous consommés. La RMN ^{31}P de l'échantillon InP/EMI $^+\text{I}^-$ manifeste un seul pic, à 45,52 ppm. Ce signal est attribué au phosphore dans sa forme InP, car c'est le seul composé de phosphore pouvant être formé à partir de InCl_3 , $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, NMI et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

Les mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence ont permis de déterminer les propriétés optiques de l'InP/EMI $^+\text{I}^-$ /solvant. L'InP seul (sans l'EMI $^+\text{I}^-$, sans le solvant) commence à absorber à une longueur d'onde de ≈ 350 nm et présente un pic d'absorption à 303 nm; une valeur d'énergie de bande interdite de 3,82 eV a été calculée. Cette valeur de E_g expérimentale est très proche de celle rapportée pour l'oxyde d'indium (In_2O_3 , $E_g = 3,75$ eV). Ce résultat confirme, encore une fois, que les particules d'InP sont oxydées. De plus, la caractérisation par la spectroscopie de photoluminescence ne démontre pas l'existence de pics d'émission bien résolus. Cet effet est causé soit par le phénomène de "quenching" dû au sel EMI $^+\text{I}^-$, soit par l'oxydation des particules semi-conductrices.

Dans ce travail, les propriétés optiques et électriques des systèmes hybrides de composition PFO/CdSe(ZnS) et PFO/InP(EMI $^+\text{I}^-$) ont aussi été étudiées, ce dernier étant tout à fait nouveau. Le PFO seul présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde 375 nm. Pour ce qui est du spectre de photoluminescence, ce dernier présente un pic d'émission principal à 444 nm. Les propriétés de photoluminescence

du PFO diminuent avec le taux d'incorporation de CdSe(ZnS). Pour un taux de 20 wt. %, les propriétés d'émission sont dues uniquement au polymère PFO, et la diminution de l'intensité du pic d'émission (30%) a été attribuée au phénomène de réabsorption des nanoparticules CdSe(ZnS). Pour un taux d'incorporation plus élevé (50 wt. %), les propriétés d'émission des systèmes composites PFO :CdSe(ZnS) sont dues au polymère et aux nanoparticules. Les deux composés absorbent et émettent à deux longueurs d'onde différentes ($\lambda_1=444$ nm et $\lambda_2=485$ nm).

Dans cette étude, des diodes polymères électroluminescentes (PLED) avec et sans l'incorporation des nanoparticules CdSe(ZnS) et InP(EMI⁺I⁻) ont été fabriquées. Les performances des diodes de structure ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al dépendent non seulement de la concentration de la couche active (ex.; C = 10 mg/ml, L = 1290 cd/m², Tension seuil = 5 V et Efficacité = 0,34 cd/A), mais aussi de la barrière d'énergie (1,6 eV) existant entre la cathode Al/LiF et la couche active PFO. Les PLED hybrides de structure ITO/PEDOT:PSS/PFO: 20 wt% CdSe(ZnS)/LiF/Al présentent de meilleures performances par rapport au PLED non hybrides (C = 10 mg/ml : L = 6000 cd/m², Tension seuil = 5,5 V et Efficacité = 0,70 cd/A). Ce résultat a été attribué à la présence des nanoparticules dans la matrice de polymère qui présentent une affinité électronique avec la cathode, et permet un meilleur transport des électrons dans la couche de polymère. Ceci entraînera à la formation des excitons radiatifs avec un nombre croissant, et par la suite une meilleure luminance et une efficacité plus élevée. Les diodes hybrides contenant des nanoparticules d'InP(EMI⁺I⁺) synthétisées ne présentent aucune émission dans le spectre visible. Ce résultat pourrait être attribué au sel EMI⁺I⁻ qui entoure les nanoparticules d'InP et qui cause un certain effet "quenching" sur l'émission des nanoparticules. De plus, l'oxydation des particules d'InP lors de la synthèse contribue fortement à cette absence de signal de photoluminescence et d'électroluminescence. Aussi, le

phénomène d'agglomération des particules d'InP, observé par MEB et AFM, enlève leur caractère quantique.

5.1 Perspectives

La suite de ce travail consistera d'abord à optimiser la méthode de synthèse de l'InP, afin d'obtenir des particules colloïdales ayant les effets quantiques désirés. Pour ce faire, il faudra contrôler la vitesse de croissance des nanoparticules colloïdales, lors de l'ajout du réactif $P(SiMe_3)_3$ au mélange $InCl_3/NMI$, et minimiser l'éventuelle oxydation de l'InP par l'atmosphère ambiante lors de la réaction de formation du sel EMI^+I^- . Il serait également avisé de modifier la matrice de sel EMI^+I^- .

Par ailleurs, il sera intéressant de reprendre les systèmes composites ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al avec de très faibles taux d'incorporation (< 1 wt.% CdSe(ZnS)) et d'étudier à nouveau les propriétés de photo-électroluminescence de ces diodes hybrides. Ensuite, fabriquer de nouvelles diodes hétérostructures ITO/PEDOT:PSS/PFO:CdSe(ZnS)/LiF/Al avec les concentrations déjà établies dans ce travail, où les nanoparticules CdSe/ZnS seront déposées à la tournette sous forme de couche ultra-mince sur le polymère PFO. Ces systèmes ayant des couches successives de polymères et de nanoparticules pourraient, selon une étude récente [85], présenter des caractéristiques beaucoup plus performantes que celles obtenues avec les structures hybrides.

L'étape ultime sera de fabriquer et d'étudier les performances de nouvelles PLED hybrides contenant le PFO et les nanoparticules d'InP synthétisées. Pour ce faire, il faudrait évaluer les propriétés de photoluminescence des nanoparticules d'InP seuls, puis les incorporer dans le polymère PFO et/ou les déposer en couche ultra-mince.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. K. Chiang, A. J. Heeger et A. G. MacDiarmid, *Effect of uniaxial stress on electrical conductivity of sulphur nitride polymer*, Physics Letters A, **60**, 375, 1977.
2. J. C. R. Fincher, D. L. Peebles, A. J. Heeger, M. A. Druy, Y. Matsumura, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa et S. Ikeda, *Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene*, Solid State Communications, **27**, 489, 1978.
3. Y. W. Park, A. Denenstien, C. K. Chiang, A. J. Heeger et A. G. MacDiarmid, *Semiconductor-metal transition in doped $(CH)_x$: thermoelectric power*, Solid State Communications, **29**, 747, 1979.
4. C. W. Tang et S. A. Vanslyke, *Organic electroluminescent diodes*, Applied Physics Letters, **51**, 913, 1987.
5. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns et A. B. Holmes, *Light-emitting-diodes based on conjugated polymers*, Nature, **347**, 539, 1990.
6. V. L. Colvin, M. C. Schlamp et A. P. Alivisatos, *Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*, Nature, **370**, 354, 1994.
7. S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi et V. Bulović, *Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices*, Nature, **420**, 800, 2002.
8. B. O. Dabbousi et M. G. Bawendi, *Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites*, Appl. Phys. Lett., **66**, 1316, 1995.

9. M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M Moore et A. E. Wetsel, *Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure*, Phys. Rev. Lett., **60**, 535, 1988.
10. F. Chandezon et C. Reynaud, *Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme*. Artechnique/CEA, CLEFS CEA, **52**, 55, 2005.
11. H. Cherfouh, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices d'InP pour application dans un dispositif électroluminescent*, www.sciences.uqam.ca/pdf/cherfouh_hayet.pdf.
12. H. Cherfouh, A. Hammami, B. Marsan et R. Izquierdo, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices d'InP pour application dans un dispositif électroluminescent*, XI^e colloque annuel des étudiants-chercheurs en chimie et biochimie de l'UQAM, 29 avril, 2008.
13. H. Cherfouh, A. Hammami, B. Marsan et R. Izquierdo, *Synthesis and characterization of semiconducting InP nanoparticles prepared in a salt matrix, for application of electroluminescent devices*, Symposium de l'Automne, section canadienne, Electrochemical Society, 8 Novembre 2008.
14. V. Bayot, G. D. Keyser, B. Olbrechts et V. Wilmart, *L'électronique organique*, ELEC 2550, Université catholique de Louvain, Faculté des sciences appliquées, 2002.
15. W. Rammal, *Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Faculté des sciences et techniques de Limoges, 2006.
16. A. J. ATTIAS, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'Ingénieur, Traité électronique, E 1 862, 2002.
17. P. Le Barny, C. M. Bouché-Wietzke et G. Vériot, *Matériaux organiques électroluminescents*, Technique de l'ingénieur, traité Électronique, **1**, E 1 830-1, 2000.

18. D. D. C. Bradley, M.Grell, A. Grice, A.R. Tajbakhsh, D.F. O'Brien et A. BPeyer, *Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology*, Optical Materials, **9**, 1, 1998.
19. T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda et D. Neher, *Improving the performance of polyfluorene-based organic light-emitting diodes via end-capping*, Adv. Mater., **13**, 565, 2001.
20. M. T. Bernius, M.Inbasekaran, J. O'Brien et W. Wuv, *Progress with light-emitting polymers*, Adv. Mater., **12**, 1737, 2000.
21. E. J. W. List, R.G., P. Scanducci de Freitas et U. Scherf, *The Effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials*, Adv. Mater., **14**, 374, 2002.
22. W. Zhao, T.Cao et J. M.White, *On the origin of green in polyfluorene polymers: the roles of thermal oxidation degradation and crosslinking*, Adv. Funct. Mater., **14**, 783, 2004.
23. RS Anand, A.Giri, N. Gupta et R. Prasad, *A study of the dynamics of defect generation in polyfluorenes and its possible use in the production of stable white polymer light emitting diodes (WPLEDs)*, Proc. of ASID, **6**, 46, 2006.
24. X. Gong, P. K. Iyer., D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger et S. S. Xiao, *Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: elimination of fluorenone defects*, Adv. Funct. Matter., **13**, 325, 2003.
25. B. Alexanian, *Les technologies d'affichage électronique*, Examen probatoire du cycle ingénieur électronique, Centre d'enseignement de Lyon, 2003.
26. S. C. Sullivan, W. K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi et V. Bulovi, *Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices*, Organic Electronics, **4**, 123, 2003.

27. C. W. Lee et C. S. Hsu, *Nano-structure enhanced organic light emitting diodes made with CdSe(ZnS) quantum dots and a semiconducting polymer*, 5th IEEE Conference on Nanotechnology, **2**, 635, 2005.
28. J. H. Park, S. I. Park, T. H. Kim et O. O. Park, *Enhanced electroluminescence in emissive polymer/CdSe double-layer films*, Thin Solid Films, **515**, 3085, 2007.
29. C.W. Lee, C. H. Chou, J. H. Huang, C.S. Hsu et T. P. Nguyen, *Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots*, Materials Science and Engineering: B, **147**, 307, 2008.
30. C. Y. Huang, Y. K. Su, T. C. Wen, T. F. Guo et M. L. Tu, *Single-layered hybrid DBPPV-CdSe-ZnS quantum-dot light-emitting diodes*, IEEE Photonics Technology Letters, **20**, 282, 2008.
31. C. W. Lee, C. Renaud, C. S. Hsu et T. P. Nguyen, *Traps and performance of MEH-PPV/CdSe(ZnS) nanocomposite-based organic light-emitting diodes*, Nanotechnology, **19**, 7, 2008.
32. *Structure des semi-conducteurs*, site internet: www.unine.ch/phys/...2004/PhysSemi/.../node4.html, accédé le: 5 février 2009.
33. *Properties of the III-V compound semiconductors*, www.semiconductors.co.uk /propiiiiv5653.htm, accédé le: 6 février 2009.
34. S. C. SULLIVAN, *Quantum dots: inorganic materials efficiently power flat-panel displays*, Laser focus world, **43**, 65, 2007.
35. O. I. Mičić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague et A. J. Nozik, *Synthesis and characterization of InP quantum dots*, J. Phys. Chem., **98**, 4966, 1994.
36. O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol et A. J. Nozik, *Synthesis and characterization of InP, GaP and GaInP₂ quantum dots*. J. Phys. Chem., **99**, 7754, 1995.

37. O. I. Mičić et A. J. Nozik, *Synthesis and characterization of binary and ternary III-V quantum dots*, J. Luminescence, **70**, 95, 1996.
38. O. I. Mičić, K. M. Jones, A. Cahill et A. J. Nozik, *Optical, electronic, and structural properties of uncoupled and close-packed arrays of InP quantum dots*, J. Phys. Chem. B, **102**, 9791, 1998.
39. O. I. Mičić, S. P. Ahrenkiel et A. J. Nozik, *Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films*, Appl. Phys. Lett., **78**, 4022, 2001.
40. A. Hammami and B. Marsan, *Processes for preparing chalcopyrite-type compounds and other inorganic compounds*, demandes de brevet: WO 2006/119621 A1 (PCT, publié le 16 novembre 2006); CA 2,604,495 (Canada, entrée en phase nationale le 12 octobre 2007).
41. M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik et A. R. Barron, *The synthesis of InP from InX_3 ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$* , Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **131**, 83, 1989.
42. M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik et A. R. Barron, *The reaction of indium(III)chloride with tris(trimethyl-silyl)phosphine: A novel route to indium-phosphide*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **6**, 359, 1989.
43. R. L. Wells, S. R. Aubuchon, S. S. Kher, M. S. Lube et P. S. White, *Synthesis of Nanocrystalline Indium Arsenide and Indium Phosphide from Indium(III) Halides and Tris(trimethylsilyl)pnicogens. Synthesis, Characterization, and Decomposition Behavior of $\text{I}_3\text{In.P}(\text{SiMe}_3)_3$* , Chem. Mater., **7**, 793, 1995.
44. R. L. Wells et W. L. Gladfelter, *Pathways to nanocrystalline III-V (13-15) compound semiconductors*, Chem. Mater., **8**, 217, 1997.
45. J. K. D. Surette, L. Green et R. D. Singer, *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene*, Chem. Commun., 2753, 1996.

46. A. Stark, B. L. Maclean et R. D. Singer, *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for friedel-crafts acylation reactions of ferrocene*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1**, 63, 1999.
47. L. Green, I. Hemeon et R. D. Singer, *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoluminate ionic liquids as reaction media for the acylative cleavage of ethers*, Tetrahedron Letters, **41**, 1343, 2000.
48. S. Malynych, I. Luzinov et G. Chumanov, *Poly(vinyl pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles*, J. Phys. Chem. B, **106**, 1280, 2002.
49. H. Dong, E. Fey, A. Gandelman et W. E. Jones, *Synthesis and assembly of metal nanoparticles on electrospun poly(4-vinylpyridine) fibers and poly(4-vinylpyridine) composite fibers*, Chem. Mater. 2006, **18**, 2008, 2006.
50. H. P. Wang, S. Pigeon, R. Izquierdo et M. Martel, *Electrical bistability bu self-assembled gold nanoparticles in organic diodes*, Appl. Phys. Lett, **89**, 1, 2006.
51. A.N. Aleshin, S. R. Williams et A. J. Heeger, *Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)*, Synthetic Metals, **94**, 173, 1998.
52. L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik et J. R. Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater., **12**, 481, 2000.
53. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien et W. Wu, *Progress with Light-Emitting Polymers*, Adv. Mater., **12**, 1737, 2000.
54. A. W. Grice et D. D. C. Bradley, *High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes*, Appl. Phys. Lett., **73**, 629, 1998.
55. Evident Technologies, www.evidenttech.com/assets/docs/MSDS/CdSe-ZnS-in-Toluene-Core-Shell-v2.pdf, accédé le: 8 Mai 2008.

56. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206, 1959.
57. M. Shafer et K. Weiser, *Phase equilibria in the system indium-indium phosphide*, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1424, 1957.
58. P. Gong, *ICDD Grant-in-Aid*, Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, New York, USA., 1981.
59. A. Iandelli, *Calculated from ICSD using POWD-12*, *Gazz. Chim. Ital.*, **70**, 58, 1940.
60. Y. Francois, *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.
61. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), *X-ray spectra of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Iodide Chemistry formula : C₆ H₁₁ I N₂*. www.ccdc.cam.ac.uk, Copyright © 2004-2009 The Cambridge Crystallographic Data Centre 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, +44 1223 336408, Registered in England No.2155347 Registered Charity No.800579., 1965-2005.
62. A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon et J. A. Zora, *Upon the structure of room temperature halogenoaluminate ionic liquids*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **24**, 1753, 1986.
63. A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, T. Yu-May, T. Welton et J. A. Zora, *Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **21**, 3467, 1995.
64. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2^e edition, Addison-Wealey Publishing Company, Inc., Reading, 1978.

65. K. W. Jun, P.K. Khanna, K. B. Hong, J. O. Baeg et Y. D. Suh, *Synthesis of InP nanocrystals from indium chloride and sodium phosphide by solution route*, Mater. Chem. Phys., **96**, 494, 2006.
66. M. Green et P. O'Brien, *A novel metalorganic route for the direct and rapid synthesis of monodispersed quantum dots of indium phosphid*, Chem. Commun., 2459, 1998.
67. M. Green et P. O'Brien, *The synthesis of III-V semiconductor nanoparticles using indium and gallium diorganophosphides as single-molecular precursors*, J. Mat. Chem., **14**, 629, 2004.
68. B. A. Wacaser, K. A. Dick, Z. Zanolli, A. Gustafsson, K. Deppert et L. Samuelson, *Size-selected compound semiconductor quantum dots by nanoparticle conversion*, Nanotechnology, **18**, 1, 2007.
69. Z. Li and J. Dominick et J. Casadonte, *Facile sonochemical synthesis of nanosized InP and GaP*, Ultrasonics Sonochemistry, **14**, 757, 2007.
70. R. BACHELET, *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.
71. P. Muller-Buschbaum et M. Stamm, *Dewetting of thin polymer films: an X-ray scattering study*, Physica B, **248**, 229, 1998.
72. J. Jasinski, V. J. Leppert, S. T. Lam, G. A. Gibson, K. Nauka, C. C. Yang et Z. L. Zhou, *Rapid oxidation of InP nanoparticles in air*, Solid State Communications, **141**, 624, 2007.
73. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol et K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Eden Prairie, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

74. C. J. Weststrate, W. Ludwig, J. W. Bakker, A. C. Gluhoi et B. E. Nieuwenhuys, *Ethanol Adsorption, Decomposition and Oxidation on Ir(111): A High Resolution XPS Study*, Chem. Phys. Chem., **8**, 932, 2007.
75. J.L. Gautier, E.R., M. Gracia, J.F. Marco et J.R. Gancedo, *Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($1 > x > 0$) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **311**, 51, 1997.
76. D. W. Lucey, D. J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A. N. Cartwright et P. N. Prasad, Chem. Mater., *Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a noncoordinating solvent*, **17**, 3754, 2005.
77. M. Tomaselli, J. L. Yarger, M. Bruchez, J. R. H. Havlin, D. de-Graw, A. Pines et A. P. Alivisatos, *NMR study of InP quantum dots: surface structure and size effects*, J. of Chem. Phys., **110**, 8861, 1999.
78. C. Mc-Guinness, C. B. Stagarescu, P. J. Ryan, J. E. Downes, D. Fu et K. E. Smith, *Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption*, Phys. Rev. B, **68**, 165104, 2003.
79. U. Scherf et E. J. W. List, *Semiconducting polyfluorenes-towards reliable structure-property relationships*, Adv. Mater, **14**, 477 2002.
80. S. A. Chen, H. H. Lu et C. W. Huang, *Polyfluorenes for Device Applications*, Adv. Polym. Sci., **212**, 49, 2008.
81. E. Dovgolevsky, S. Kirmayer, E. Lakin, Y. Yang, C. J. Brinker et G. L. Frey, *Self-assembled conjugated polymer-surfactant-silica mesostructures and their integration into light-emitting diodes*, J. Mater. Chem., **18**, 423, 2008.
82. K. Nauka, G. A. Gibson, X. Sheng et C. C. Yang, *Light emission from polymer-semiconductor nanocrystal (PFO/CdSe/ZnS) structures*, Physics of semiconductors, 28th international conference, 609, 2007.

83. S. R. Tseng, Y. Li-Shiuan., H. F. Meng, H. Y. Yu., Y. Chia-Ming, L. Hua-Hsien, H. Sheng-Fu et H. Chian-Shu, *Deep blue light-emitting diode based on high molecular weight poly(9,9-dioctylfluorene) with high efficiency and color stability*, Organic Electronics, **11**, 003, 2008.
84. I. H. Campbell et B. K. Crone, *Efficient, visible organic light-emitting diodes utilizing a single polymer layer doped with quantum dots*, Appl. Phys. Lett., **92**, 1, 2008.
85. S. Y. Ryu1, B. H. Hwang, K. W. Park, H. S. Hwang, J. W. Sung, H. K. Baik, C. H. Lee, S. Y. Song et J. Y. Lee, *Highly efficient organic light-emitting diodes with a quantum dot interfacial layer*, Nanotechnology, **20**, 5, 2009.